



N° : D06P2024M

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université 20 août 1955-Skikda

Faculté des Sciences
Département de Physique

Mémoire de Master

Filière : Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Thème

**Etude par simulation des propriétés structurales,
électroniques et optiques de la phase Perovskite de
SnTiO₃**

Présenté par :
BOUSLAMA Hala Yakouta

Soutenu le: 30/ 06/ 2024

devant le jury composé de:

Dr. Soraya KADID	MCA	Université de Skikda	Président
Dr. Sihem DJELLAB	MCA	Université de Skikda	Rapporteur
Dr. Latifa TAIRI	MRA	CRTI - Cheraga	Co- Rapporteur
Dr. Radouane DAIRA	MCA	Université de Skikda	Examineur

Année Universitaire : 2023/2024

Remerciements

Avant tout, Je remercie Dieu le tout puissant qui j'ai donné l'envie et la force pour accomplir ce travail.

Je remercie vivement mon encadreur "M^{me} S. DJELLAB" d'avoir accepté l'encadrement de ce mémoire avec beaucoup de compétence et d'efficacité, en faisait toujours preuve à mon égard de compréhension et de gentillesse. Son expérience, son aide, ses encouragements et ses conseils ont été décisifs dans le développement de ce travail.

Je tiens également à remercier Dr. L. Tairi pour l'aide qu'elle m'a apportée pour accomplir ce travail.

Mon travail ne pourrait avoir de valeur sans la contribution des membres du jury qui ont acceptés de juger ce mémoire.

Un merci à Dr. S. KADID qui m'a fait l'honneur du présider ce jury, ainsi que Dr. R. DAIRA Pour avoir offert le privilège d'examiner ce travail.

Aussi je remercie: Tous les enseignants de l'université 20 Aout 1995 Skikda surtout qui nous ont suivis durant notre cursus universitaire.

Nos familles pour leurs encouragements et leur soutien moral.

Nos collègues de la promotion de 2024 pour les sympathiques moments qu'on a passé ensemble.

Dédicace

J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste de travail :

*Les deux les plus chers dans le monde ; l'homme qui m'a soutenu et m'a aidé durant ma vie à toi **cher père** : " merci pour tous vos sacrifices".*

*A la bougie qui se fond pour éclairer mon chemin, à la fleur qui se fane pour parfumer ma vie : à **ma chère maman**.*

*A mes chers frères : **Moustapha, Salah, Wassim et Aziz**.*

*A mes aimables sœurs : **Dalel et Meriem**.*

*A toute ma famille **BOUSLAMA**.*

*Mes amies intimes : **Rayen ,Tasnim ,Amina, Rayen, Amira , ikram , Dounia, Karima, Nouha, iman, Halima, Souhir, Lina, Dalila, Amina, Sara, Aya, boutty , et Ilham**.*

Qui ont partagé avec moi les meilleurs souvenirs

A toute la promotion master 2, je vous souhaite une bonne continuation dans vos vies professionnelles et personnelles

Résumé

Dans ce travail, nous avons exploré les propriétés structurales, électroniques et optiques de la phase pérovskite de SnTiO_3 . Pour ce faire, nous avons employé la méthode des ondes planes à potentiel total linéaire (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), telle qu'implémentée dans le code Wien2k. Les potentiels d'échange et de corrélation ont été traités en utilisant l'approximation WC-GGA et TB-mBJ. Les résultats de nos calculs indiquent que cette pérovskite est un semi-conducteur à gap indirect ($X \rightarrow \Gamma$). De plus, les propriétés optiques calculées révèlent une grande réactivité au spectre électromagnétique, soulignant le potentiel de ce matériau pour les dispositifs optoélectroniques et les applications dans les cellules solaires. Les perspectives d'amélioration de ces résultats incluent l'optimisation des méthodes de calcul et l'ajustement des paramètres structurels pour obtenir des prédictions plus précises. Nous avons également comparé nos résultats avec les données théoriques et expérimentales disponibles.

Mots clés: SnTiO_3 , propriétés structurales, propriétés électroniques, propriétés optiques, DFT, Wien2k.

Abstract

In this work, we explored the structural, electronic and optical proprieties of the perovskite phase of SnTiO₃. To do this, we employed the linear total potential plane wave (FP-LAPW) method within the framework of density functional theory (DFT), as implemented in the Wien2k code. The exchange and correlation potentials were treated using the WC-GGA and TB-mBj approximation. The results of our calculations indicate that this perovskite is an indirect gap semiconductor ($X \rightarrow \Gamma$). Additionally, the calculated optical proprieties reveal high responsiveness to the electromagnetic spectrum, highlighting the potential of this material for optoelectronic devices and applications in solar cells. Prospects for improving these results include optimizing computational methods and adjusting structural parameters to obtain more accurate predictions. We also compared our results with available theoretical and experimental data.

Key words: SnTiO₃, structural proprieties, electronic proprieties, optical proprieties, DFT, Wien2k.

ملخص

في هذا العمل، قمنا باستكشاف الخصائص الهيكلية والإلكترونية والبصرية لطور البيروفسكايت للمركب SnTiO_3 . أجريت هذه الدراسة باستخدام طريقة الكمونات الكاملة - الامواج المستوية المعززة والخطية (FP-LAPW) على أساس نظرية دالية الكثافة (DFT) المطبقة في كود WIEN2K. تمت معالجة إمكانات التبادل والارتباط باستخدام تقريب WC-GGA و TB-mBJ.

تشير نتائج حساباتنا إلى أن هذا البيروفسكايت عبارة شبه موصل ذو فجوة غير مباشرة ($X \rightarrow \Gamma$) بالإضافة إلى ذلك، تكشف الخصائص البصرية المحسوبة عن استجابة عالية للطيف الكهرومغناطيسي، مما يسلط الضوء على إمكانات استخدام هذا المركب في الأجهزة الإلكترونية البصرية والتطبيقات في الخلايا الشمسية. وتشمل آفاق تحسين هذه النتائج تحسيننا الأساليب الحسابية وتعديل المعاملات الهيكلية للحصول على تنبؤات أكثر دقة. قمنا أيضًا بمقارنة نتائجنا مع البيانات النظرية والتجريبية المتاحة.

الكلمات المفتاحية: SnTiO_3 , الخصائص البنيوية, الخصائص الإلكترونية, الخصائص الضوئية, Wien2k, DFT.

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Chapitre III		
Tab III.1	Paramètres structuraux à l'équilibre : Paramètre du réseau (a), module de compressibilité (B) comparés avec d'autres calculs théoriques et données expérimentales.	35
Tab III.2	Le gap énergétique du composé SnTiO ₃	38

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Chapitre I		
Figure I.1	Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.	16
Chapitre II		
Figure II.1	Répartition des cellules atomiques unitaires en sphère muffin(S) de rayon R_{MT} et en une région interstitielle I adoptée dans la méthode APW.	19
Figure II.2	Le code Wien2k.	26
Figure II.3	Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent.	27
Figure II.4	Le cycle auto-cohérent.	27
Figure II.5	La structure de programme Wien2k.	28
Chapitre III		
Figure III.1	La structure cristalline de $SnTiO_3$.	35
Figure III.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé $SnTiO_3$.	37
Figure III.3	Zone de Brillouin avec les points de haute symétrie pour la structure cubique simple.	39
Figure III.4	Structure de bandes de $SnTiO_3$ calculée par l'approximation mBJ-GGA.	39
Figure III.5	Densités d'états totales et partielles calculées pour le $SnTiO_3$.	41
Figure III.6	Schéma de différentes étapes de calcul le constant diélectrique complexe avec le logiciel Wien2k. A gauche les différentes routines du programme et à droite la formule utilisée	43
Figure III.7	Variation de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon pour $SnTiO_3$.	44
Figure III.8	Variation de la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon pour $SnTiO_3$.	45
Figure III.9	Variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon pour $SnTiO_3$.	46
Figure III.10	Variation du coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie de photon pour $SnTiO_3$.	64
Figure III.11	Variation du coefficient d'absorption(α) en fonction de l'énergie pour $SnTiO_3$.	47

Sommaire

Résumé

Abstract

ملخص

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction..... 1

Bibliographies..... 4

Chapitre I :La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1 Équation de Schrödinger 6

I.2 Les Principales approximations 6

I.2.1 Approximation de Born et Oppenheimer6

I.2.2 Approximation de Hartree7

I.2.3 Approximation de Hartree -Fock7

I.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)..... 8

I.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn..... 9

I.3.2 Equations de Kohn et Sham..... 10

I.3.3 Les approximations 12

I.3.3.1 L' approximation de la densité locale LDA 12

I.3.3.1 L' approximation du gradient généralisé GGA 13

I.3.3.1 L' approximation du potentiel modifié mBJ 14

I.4 La solution de l'équation de Kohn-Sham à une particule..... 15

I.5 La procédure de calcul dans la DFT 15

Bibliographies..... 17

Chapitre II :La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

II.1. introduction 19

II.2 Méthodes des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)..... 19

II.2.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW) Slater 1964	20
II.2.2 Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW) (Andersen-1975).....	22
II.2.3 les rôles des énergies de linéarisation	22
II.2.4 Méthode (APW+lo) (sjöstedt 2000).....	23
II.2.5 Concept de la méthode FP-LAPW.....	24
II.2.6 Amélioration de la méthode FP-LAPW	24
II.2.7 Détermination des coefficients Almet Blm	26
II.3 Le code WIEN2K.....	26
II.3.1 Historique	26
II.3.2 les principaux programmes dans lecode WIEN2K.....	27
Bibliographies.....	31

Chapitre III :Résultats et discussion

III.1 Détails de calculs	34
III.2 Propriétés structurales	34
III.3 Propriétés électroniques	38
III.3.1- Structure de bande	38
III.3.2- Densité d'états	40
III.4 Propriétés optiques	41
III.4.1 La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique	42
III.4.2 L'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$:	45
III.4.3 Coefficient d'absorption (α)	47
Bibliographies.....	48
Conclusion.....	49

Introduction

Introduction

Les titanates sont des matériaux puissants dans divers domaines d'applications allant des applications des ferroélectriques et photo catalyses [1] thermoélectriques [2-3] et batteries [4] aux photovoltaïques [5] car ils possèdent des propriétés physiques intéressantes.

Un exemple célèbre est le PbZrO_3 et PbTiO_3 , des matériaux utilisés comme des céramiques ferroélectriques, mais ils sont composés d'environ 60% de plomb, ce qui soulève des préoccupations écologiques ; ainsi, De nombreuses recherches sont consacrées pour remplacer ces matériaux par des céramiques sans plomb puisque le plomb est un élément toxique qui affecte la santé humaine et l'environnement. [6].

En conséquence, des études récentes se sont largement concentrées sur l'identification de nouveaux matériaux ferroélectriques et d'autres composés alternatifs plus respectueux de l'environnement. BaTiO_3 , NaTiO_3 , BiTiO_3 , NaNbO_3 , KNbO_3 , SrTiO_3 et SrTiO_3 dopé Nb sont aussi largement étudiés pour trouver leurs propriétés et déterminer leurs domaines d'utilisation [7-10].

Les oxydes de titane avec la stœchiométrie ABO_3 , où B est Ti^{4+} et A est un métal d'état d'oxydation +II, peuvent être classés en deux structures hexagonales de type ilménite ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{TiO}_3$) ou cubiques de type pérovskite [11].

Les matériaux de type pérovskite constituent une vaste famille de composés de formule ABX_3 ($X = \text{O}, \text{S}, \text{F}, \text{Cl}$) dont la structure est apparentée à celle du titanate naturel CaTiO_3 . Ils ont fait l'objet de nombreux travaux pour leur propriétés physiques particulièrement intéressantes : électrique, magnétique, catalytique ...etc. Ces propriétés sont directement liées à la nature des ions A et B et à leur distribution dans le réseau. Les différentes possibilités de substitution dans les sites A et B, respectivement de coordination 12 et 6 de la structure, permettent de moduler les propriétés cristallographiques et physiques de ces matériaux. Il en résulte généralement des ordres tridimensionnels dans les sous réseaux A et B du réseau.

Le titanate naturel CaTiO_3 fut décrit pour la première fois en 1830 par le géologue Gustav Rose qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski.

La structure de pérovskite ABX_3 ($X = O, S, F, Cl$) est caractérisée par un réseau tridimensionnel d'octaédres BX_6 liés par leurs sommets. Les cations A se placent dans les sites dodécaédriques. Dans le cas idéal la symétrie est cubique avec le groupe spatial $Pm\bar{3}m$ ($N^\circ 221$). A se trouve à l'origine, dans la position 1a (0, 0, 0), B se trouve au centre du cube, dans la position 1b (1/2, 1/2, 1/2), et l'oxygène se trouve au milieu de chaque face dans la position 3c (0, 1/2, 1/2).

$SnTiO_3$ est un matériau ferroélectrique potentiel sans Pb avec un constant diélectrique élevé et une polarisation ferroélectrique. Malgré les efforts, la synthèse de ce $SnTiO_3$ « simple » en bulk est restée infructueuse jusqu'à aujourd'hui. Notamment, alors que (Taib et al). Ont prédit que la pérovskite serait la structure la plus stable [12] prédit que le $SnTiO_3$ de type ilménite serait plus stable [13].

La plupart des études théoriques sur le matériau $SnTiO_3$ se concentrent uniquement sur leurs forts effets de polarisation dans la phase ferroélectrique [14, 15]. En utilisant une technique de pseudo-potential d'onde plane (PP-PW), Konishi et al. ont examiné la structure électronique de la phase pérovskite de $SnTiO_3$. Elle présente la valeur de 1,7 eV [16].

Le présent travail, présente une étude par simulation des propriétés structurales, électroniques, optiques de la phase Perovskite de $SnTiO_3$.

Ce manuscrit est constitué de trois chapitres :

Dans le premier chapitre , nous donnons un aperçu sur les bases théoriques où nous présentons les généralités relatives au traitement quantique non relativiste d'un système composé de plusieurs particules puis nous décrivons les équations de Khon-Sham qui donnent une nouvelle forme de l'équation de Schrödinger où nous faisons intervenir le concept de fonctionnelle de densité électronique (DFT). Nous introduisons par la suite les approximations utilisées pour traiter les potentiels d'échange et de corrélation telle que la densité locale (LDA) et le gradient généralisé (GGA) ; enfin nous discutons sur la procédure d'auto-cohérence utilisée dans la résolution des équations Khon-Sham.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons les méthodes de calcul utilisées dans notre travail, la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW) et le code WIEN2K sont aussi illustrés dans ce chapitre

Dans le dernier chapitre, nous présentons les résultats des propriétés électroniques (Structure de bandes et les densités d'états électroniques DOS) et les propriétés optiques (les deux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, le coefficient d'extinction et les indices de réfraction et le coefficient d'absorption).

Finalement, nous terminons par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Bibliographies

- [1] P. Zhang, T. Ochi, M. Fujitsuka, Y. Kobori, T. Majima, T. Tachikawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56(19)5299.
- [2] F. W. Dynys, M. H. Berger, A. Sehirlioglu, *J. Am. Ceram. Soc.* 2012, 95(2), 619.
- [3] L. A. Moore, C. M. Smith, John Wiley & Sons, Inc.: 2014; pp 43-55.
- [4] F. Xie, L. Zhang, D. Su, M. Jaroniec, S.-Z. Qiao, *Adv. Mater.* 2017, 29(24),1700989.
- [5]. L. Diehl, S. Bette, F. Pielnhofer, S. Betzler, I. Moudrakovski, G. A. Ozin, R. Dinnebier, B. V. Lotsch, *ACS Chemistry of Materials*, DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b04261 (2018).
- [6] F. O. Ongondo, I. D. Williams, T. J. Cherrett, *Waste Management*, 2011, 4(31), 714.
- [7] T. R. Shrout, S. J. Zhang, *J. Electroceram.* 2007, 19(1), 113.
- [8] J. Rödel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E.-M. Anton, T. Granzow, D. Damjanovic, *J. Am. Ceram. Soc.* 2009, 92(6), 1153.
- [9] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura, *Nature* 2004, (432) 84.
- [10] J. Prado-Gonjal, C. A. Lopez, R. M. Pinacca, F. Serrano-Sánchez, N. M. Nemes, O. J. Dura, J. L. Martínez, M. T. Fernández-Díaz, J. A. Alonso, *Crystals* ,2020(10) 100.
- [11] A. J. Dos santos-Garcia, E. Solana-Madruga, C. Ritter, D. Avila-Brande, O. Fabelo, R. Saez-Puche, *Dalton Transactions* 2015, 44(23), 10665.
- [12] M. F. M. Taib, M. K. Yaakob, F. W. Badrudin, T. I. T. Kudin, O. H. Hassan, M. Z. A. Yahya, *Ferroelectrics* 2014, 459(1), 134.
- [13] G. Hautier, A. Jain, S. P. Ong, *J. Mater. Sci.* 2012, 47(21), 7317.
- [14] W. D. Parker, J. M. Rondinelli, S. M. Nakhmanson, *Phys. Rev. B* 2011 (84) 245126.
- [15] G. Hautier, C.C. Fischer, A. Jain, T. Mueller, G. Ceder, *Chem. Mater.* 2010 (22) 3762.
- [16] S. Piskunov, E. Heifets, R. I. Eglitis, G. Borstel, *Comput. Mater. Sci.* 2004, 29, 165.

Chapitre I

La théorie de la fonctionnelle de la densité
(DFT)

I.1 Équation de Schrödinger

Un système moléculaire est défini comme un ensemble d'atomes en interaction qui peut être décrit en fonction de la position des particules constituantes (noyaux atomiques et électrons) et de leurs interactions via des forces coulombiennes électrostatiques. Toutes les propriétés observables d'un tel système peuvent être déterminées en principe par sa fonction d'onde Ψ qui peut être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger.

$$H\Psi = E\Psi \quad (I.1)$$

Où E : est l'énergie totale du système, Ψ la fonction d'onde et H l'Hamiltonien de ce système.

Pour un système ayant N noyaux et n électrons. L'Hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq k}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_i^n \sum_K^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{-\hbar^2}{2} \sum_K^N \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + \frac{1}{2} \sum_K^N \sum_L^N \frac{Z_k Z_L e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \quad (I.2)$$

Où : m : est La masse de l'électron, r_{ij} : est la distance entre l'électron i et l'électron j .

M_k : est la masse du noyau, R_{kl} : est la distance entre les centres des noyaux k et l .

Z_k, Z_l : Les nombres atomiques des noyaux k et l .

D'une façon condensée. H s'écrit :

$$H_{\text{total}} = T_n + T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} \quad (I.3)$$

Où T_e : est l'énergie cinétique des électrons, T_n : est l'énergie cinétique des noyaux

V_{ee} : est l'énergie d'interaction électron-électron, V_{en} : est l'énergie d'interaction noyau-électron. V_{NN} : est l'énergie d'interaction noyau-noyau.

La résolution de l'équation (I.2) constitue un problème à N corps et demeure impossible sans approximations.

I.2 Les Principales approximations

I.2.1 Approximation de Born et Oppenheimer

Suivant Born et Oppenheimer, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est supérieure à la masse des électrons. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux T_n et l'énergie potentielle noyaux-noyaux V_{n-n} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies [1].

L'hamiltonien devient ce qu'on appelle l'hamiltonien électronique :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{n-e} \quad (\text{I-4})$$

A cause des interactions électrons-électrons la résolution de l'équation de Schrödinger reste encore très complexe à plusieurs corps, donc on recourt à d'autres approximations supplémentaires.

I.2.2 Approximation de Hartree

En 1928, Hartree [20,21] propose une approximation basée sur la notion des électrons indépendants. En tenant compte de cette approximation, le système à N électrons en interaction devient un ensemble d'électrons indépendants, sans corrélation et sans spin, chacun se déplaçant dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système. Cette approximation permettant, la fonction d'onde à N électrons est représentée comme le produit des fonctions d'ondes à un électron :

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{I-5})$$

L'équation de Schrödinger à N électrons se ramène à N équations de Schrödinger à un électron

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-6})$$

Avec: $V_{ext}(\vec{r})$: L'interaction attractive entre l'électron et les noyaux,

$V_H(\vec{r})$: Le potentiel d'Hartree.

I.2.3 Approximation de Hartree -Fock

L'approximation de Hartree -Fock [22] remplace le système à N électrons par N système a un seul électron qui se déplace dans un potentiel créé par les noyaux (supposées fixes) et les autres électrons . Elle est basée sur l'approximation orbitalaire qui consiste à écrire la fonction d'onde Ψ à N électrons comme un produit de N fonctions d'onde Ψ_i dépendantes chacune des coordonnées d'un seul électron . Le spin électronique peut être pris en compte en introduisant une fonction de spin qui peut être développée sur la base de deux fonctions caractérisées par le nombre quantique m_s valant $\pm 1/2$. Le produit d'une orbitale et d'une fonction de spin constitue un spin orbital. Cependant la fonction d'onde à N électrons décrite de cette manière ne satisfait pas le principe

de Pauli qui stipule que la fonction d'onde d'un système poly-électronique doit être antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons. Le produit de N fonctions mono électronique est symétrique par rapport à une seule permutation. Cette contrainte est levée par la description de la fonction d'onde par un déterminant de Slater construit à partir de N spin orbitales Ψ_i [23].

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_2(\vec{r}_N) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I-7})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: Facteur de normalisation.

Le principe variationnel permet alors de calculer cette fonction en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes mono électroniques Ψ_i . On obtient ainsi les équations de Hartree-Fock :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-8})$$

Où $V_H(\vec{r})$ est le potentiel d'Hartree et $V_x(\vec{r})$ est le terme d'échange défini par: $V_x \psi(r) = - \sum_{i=j} \int dr \frac{\psi_j(r) \psi_i(r)}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi_j(r)$ (I-9)

Cette approximation de Hartree - Fock conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire. Dans le cas d'un métal, cette méthode conduit à des résultats en contradiction avec l'expérience [24]. On trouve que la densité d'états d'un métal est nulle à la surface de Fermi, ce qui est en totale contradiction avec l'expérience. Ce constat met en évidence un phénomène physique important négligé dans la théorie de Hartree - Fock : c'est la corrélation électronique.

I.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : *Density Functional Theory*) est une approche de calcul quantique pour résoudre le problème des systèmes à N particules dans laquelle le développement des équations se fait en termes de la densité électronique exacte du système.

Elle est basée sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn [2], qui ont montré que toutes les propriétés d'un système à N variables peuvent être exprimées comme des

fonctionnelles uniques de la densité de l'état fondamental du système. Ensuite, Kohn et Sham[5] ont formulé une méthode qui est devenue la base de plusieurs des méthodes de structure électronique des atomes, des molécules, et de la matière condensée. La DFT est très similaire à la théorie de Hartree du point de vue conceptuel et du calcul. Elle permet d'inclure la corrélation électronique et donne, en général, des meilleurs résultats pour la plupart des systèmes. De plus, les calculs DFT peuvent être appliqués sur des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines et sont moins coûteux qu'avec d'autres méthodes, ce qui a permis son application à la physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. C'est ainsi que, la DFT est devenue une excellente option pour des calculs de structure multi-électronique par la densité électronique il s'agit donc, de passer d'un problème quantique à N corps à un problème mono-corps.

I.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Khon [2] est de reformuler la théorie de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontré par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964.

Premier théorème: Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$, le potentiel $V_{\text{ext}}(r)$ est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité $\rho(r)$ de la particule dans son état fondamental.

L'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ peut s'écrire :

$$E[\rho(r)] = \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr + F[\rho] \quad (\text{I.10})$$

Le terme $\int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr$ représente l'interaction noyaux-électrons et $F[\rho]$ est une fonctionnelle universelle de ρ qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie. En tenant compte de l'approximation de Hartree, $F[\rho]$ est donnée par :

$$F(\rho) = T(\rho) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}(\rho) \quad (\text{I.11})$$

Où $T(\rho)$ est l'énergie cinétique des électrons et le deuxième terme représente l'énergie électrostatique de répulsion des électrons $E_{\text{ee}}(\rho)$ (énergie de Hartree).

Le troisième terme de l'égalité $E_{xc}(\rho)$ est l'énergie d'échange-corrélation. Il apparaît comme la différence entre la vraie énergie cinétique et celle d'un gaz d'électrons sans interaction d'une part et la différence entre la vraie énergie d'interaction et celle de Hartree, d'autre part.

$$E_{xc}[\rho(r)] = \{V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]\} + \{T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]\} \quad (1.12)$$

Dans $E_{xc}(\rho)$, l'énergie d'échange provient du fait que la fonction d'onde d'un système à plusieurs électrons, qui sont des fermions, doit être antisymétrique vis à vis de l'échange de n'importe quelle paire d'électrons.

Cette antisymétrie produit une séparation spatiale entre les électrons de même spin, ce qui réduit l'énergie de Coulomb du système électronique. C'est cette contribution qui est appelée énergie d'échange. L'énergie d'échange d'un gaz d'électrons uniforme est connue. L'énergie de Coulomb du système peut être réduite encore si les électrons de spin opposés sont aussi séparés spatialement. C'est cette différence qui est appelée énergie de corrélation. Il est très difficile de calculer l'énergie de corrélation d'un système complexe. En résumé, $E_{xc}(\rho)$ est un terme contenant les contributions d'échange et de corrélation à l'énergie ainsi que la contribution provenant des interactions électrostatiques on prises en compte dans T_s et E_H .

Finalement la seule inconnue de notre problème devient alors le terme d'échange et de Corrélation $E_{xc}(\rho)$ qui n'est pas plus facile à calculer que $F[\rho(r)]$ mais qui, comme on le vérifie, a l'avantage d'être beaucoup plus petit. Il est surtout plus petit que $\int V_{ext}(r)\rho(r)dr$, $T_s[\rho(r)]$ et $E_H[\rho(r)]$, trois termes qui déterminent de façon générale les propriétés du système.

Deuxième théorème : La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental. Ce théorème sous-tend le principe vibrationnel.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (I.13)$$

Pour un système à spin polarisé, l'énergie totale et les autres propriétés de l'état fondamental deviennent des fonctionnelles des deux densités de spin up et down.

$$E = E(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \quad (I.14)$$

I.3.2 Equations de Kohn et Sham

L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction étant inconnu, en 1965 Kohn et Sham[19] ont proposé à remplacer un système d'électrons en interaction

impossible de résoudre analytiquement par un système d'électrons indépendant. Pour cela, ils ont formulé la fonctionnelle énergie totale (I.14) par l'expression suivante :

$$E_s[\rho] = T_s[\rho] + V_s \quad (\text{I.15})$$

Où $T_s[\rho]$ est l'énergie d'électrons indépendants (sans interaction) et $V_s[\rho]$ le potentiel dans lequel les électrons se déplacent. La densité électronique $\rho_s[\mathbf{r}]$ est strictement égale à celle apparaissant dans la fonctionnelle définie par Hoedberg et Kohn et le potentiel externe $V_s[\rho]$ est définie comme suit :

$$V_s = V + U + (T - T_s) \quad (\text{I.16})$$

Où V est le potentiel externe ressenti par les électrons, U est le potentiel d'interaction électron-électron et $(T - T_s)$ est la correction à l'énergie cinétique suite au processus de Kohn et Sham. L'intérêt de la formulation introduite par Kohn et Sham est que nous pouvons maintenant définir un Hamiltonien monoélectronique et écrire les équations de Kohn- Sham monoélectronique qui contrairement à l'équation de Schrödinger (1.1), peuvent être résolues analytiquement.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.17})$$

La résolution des équations de Kohn- Sham va permettre de déterminer les orbitales $\phi_i(\vec{r})$ qui vont reproduire la densité électronique du système multiélectronique d'origine.

$$\rho(\vec{r})^{def} = \rho_s(\vec{r}) = \sum_K^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I.18})$$

Le potentiel effectif mono électronique apparaissant dans l'équation peut être exprimé d'une manière plus détaillée comme :

$$V_s = V + \int \frac{\rho_s(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3 + V^{xc}[\rho_s(\vec{r})] \quad (\text{I.19})$$

Où le potentiel d'échange- corrélation se définit comme suite :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{I.20})$$

De plus, nous pouvons l'observer dans l'équation (I.19) que le potentiel d'échange- corrélation dépend de la densité électronique où cette densité est généralement calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons indépendants (équation I.18) et ces fonctions d'ondes sont aussi dépendantes du potentiel calculé à partir de la densité, etc. Cette approche conduit donc à un traitement s'appelle la méthode du champ auto- cohérent (*self- consistent field*), à partir d'une valeur arbitraire de départ,

nous calculons en boucle les valeurs de la densité, potentiel et fonction d'ondes jusqu'à une situation stable où ces différentes valeurs n'évoluent presque plus.

Jusqu'à ici la DFT est une base exacte pour résoudre les équations de Kohn et Sham.

Malheureusement, le terme $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ n'est pas connu de manière explicite, et la résolution de ces équations a besoin d'une formule pour le calcul de l'énergie et nécessite que soit effectuée une approximation sur le potentiel d'échange et de corrélation.

I.3.3 Les approximations

Pour que la DFT et les équations de Kohn et Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de $E_{xc}(\rho)$ et pour cela, on est obligé de passer par une approximation. Différentes approximations existent : l'approximation de la densité locale ou LDA, l'approximation du gradient généralisé ou GGA et l'approximation du potentiel modifié de Becke-Johnson ou mBJ ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

I.3.3.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [4] qui suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système pour qu'on puisse écrire la fonctionnelle d'échange-corrélation sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho = \rho(r)) \rho(r) dr \quad (I.21)$$

$$\text{Avec :} \quad \varepsilon_{xc} = \varepsilon_{xc}^{homo}(\rho(r)) \quad (I.22)$$

Où $\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho)$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron appartenant à un gaz d'électrons de densité uniforme ρ .

Cette approximation fait l'hypothèse que la densité fluctue assez lentement. Elle remplace donc le potentiel d'échange et corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons qui interagissent. Le gaz d'électrons est pris de la même densité au point calculé. Ceci permet d'en donner une expression exacte en interpolant des calculs Monte-Carlo. Ceci a été fait au début des années 80 [2]. La LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité varie de manière non négligeable. Cependant, elle a certains désavantages, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [3, 4].

Il existe également une version de la LDA qui permet de prendre en compte le spin électronique : c'est l'approximation de la densité de spin locale LSDA. L'énergie

d'échange et de corrélation E_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) dr \quad (I.23)$$

Comme remarque importante, deux contributions forment l'énergie d'échange et de Corrélation d'un gaz d'électrons libres.

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (I.24)$$

ε_x est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation.

Dans l'approximation de la densité locale, l'énergie totale d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho]$ s'écrit :

$$E_{xc} = \frac{e^2}{2} \int d^3 r \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \quad (I.25)$$

I.3.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Une première étape réalisée dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'énergie d'échange–corrélation consiste à rendre la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $[\nabla\rho(\vec{r})]$. Grâce à cette modification la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

Dans le formalisme de la GGA [6-8], La contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme. Comme s'il était localement non uniforme.

Cette définition de la fonctionnelle GGA implique qu'elle soit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] \approx \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] \rho(\vec{r}) dr \quad (I.26)$$

Dans la laquelle $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'avènement de ces fonctionnelles de type GGA [7-8] est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT au sein de la communauté des chimistes dans les années 1990. L'utilisation de la fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs comparativement à la description fournie par la LDA, en particulier pour l'énergie de liaison des molécules.

A titre d'exemple, l'ordre de grandeur de l'erreur relative commise au niveau du calcul d'énergie d'atomisation est abaissée à 3-7% lorsqu'une fonctionnelle GGA est utilisée tandis qu'une fonctionnelle LDA conduit à des surestimations de l'ordre de 20 à 30% [9, 10]. Les fonctionnelles GGA tendent à améliorer les énergies totales [11, 12]. Les barrières énergétiques et les différences d'énergie entre deux structures

distinctes [13, 14] et à l'origine d'allonger et d'assouplir les liaisons. Ce dernier effet corrige fortement [15] les résultats obtenus au niveau LDA.

Les fonctionnelles de type GGA fournissent également une meilleure description des volumes à l'équilibre, des modules d'élasticité et des propriétés magnétiques des composés comparativement aux calculs menés dans l'approximation de la densité locale.

I.3.3.3 Approximation du potentiel modifié mBJ

Une nouvelle fonctionnelle a été proposée pour la première fois par Becke et Johnson [16] et qui a été récemment publiée par Tran et Blaha [17]. Il s'agit du potentiel mBJ «modified Becke Johnson Potentiel» (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha). Cette approche a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs les plus souvent utilisés tel que LDA [5] et GGA [8]. Le potentiel BJ modifié (mBJ), proposé par Tran et Blaha [17] à la forme suivante :

$$V_{X,\sigma}^{BJ}(r) = V_{X,\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{I.27})$$

Où $\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2$ est la densité électronique

$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla \psi_i^*(r) \cdot \nabla \psi_i(r)$ est la densité d'énergie cinétique

$$V_{X,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)}\right) \quad (\text{I.28})$$

V^{BR} est le potentiel d'échange de *Becke* et *Roussel*, qui a été propose pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange [18].

Le terme $b_{\sigma}(r)$ peut être calculée en utilisant la relation suivante :

$b_{\sigma}(r) = \left| \frac{x_{\sigma}^3(r) e^{-x_{\sigma}(r)}}{8\pi \rho_{\sigma}(r)} \right|^{\frac{1}{3}}$ et le terme X_{σ} peut être déterminé à partir d'une équation contenant $\rho_{\sigma}(r)$, $\nabla \rho_{\sigma}(r)$, $\nabla^2 \rho_{\sigma}(r)$ et $t_{\sigma}(r)$, tandis que σ indique la notation du spin.

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \{ |\nabla \rho(r')| / \rho(r') \} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.29})$$

Où α et β sont des paramètres libres et ont comme valeurs -0.012 (sans unité) et 1.023 Bohr^{1/2} respectivement [19], et V_{cell} est le volume d'une cellule unitaire. Le potentiel modifié *BJ* (de l'équation I.22) prendra donc la forme améliorée suivante :

$$V_{x,\sigma}^{BJ}(r) = c V_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{I.30})$$

La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend $c=1$ on retombe sur la fonctionnelle de **Becke** et **Johnson** [16]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{V_{\rho}(r)}{\rho(r)}$.

En général, la bande interdite augmente de façon monotone par rapport à c et en utilisant Equation (I.24) donne des résultats satisfaisants pour de nombreux systèmes différents, allant des semi-conducteurs à petit intervalle de bande interdite aux isolateurs à grand gaps énergétique (même la bande interdite de 22 eV de Ne peut être assez bien reproduite) et aux oxydes de métaux de transition.

I.4 La solution de l'équation de Kohn-Sham à une particule

Les méthodes basées sur la DFT, sont classées selon les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn-Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le temps de calcul, en maintenant suffisamment la précision. Les orbitales de Kohn et Sham sont données par :

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{i\alpha} \phi_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.31})$$

Où $\phi_{\alpha}(\mathbf{r})$ sont les fonctions de base et $C_{i\alpha}$ les coefficients de développement. L'énergie totale étant variationnelle dans la DFT, la solution auto cohérente des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

L'énergie est réécrite en utilisant les valeurs propres à une particule, pour éliminer la fonctionnelle inconnue $T(\rho)$ comme suit :

$$E(\rho) = E_{NN}(\rho) + E_{xc}(\rho) + \sum_{OCC} \varepsilon_i - \int \rho(r) dr \left(V_{xc}(r) + \frac{1}{2} V_{xc}(r) \right) \quad (\text{I.32})$$

En pratique, le calcul des coefficients $C_{i\alpha}$ est obtenu par la résolution d'une manière auto cohérente, jusqu'à minimisation de l'énergie totale de l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{I.33})$$

Où H est l'hamiltonien de Kohn et Sham et S la matrice de recouvrement.

I.5 La procédure de calcul dans la DFT

Les équations de Kohn et Sham sont résolues d'une manière itérative, en utilisant un cycle auto cohérent qui est illustré dans la figure (I-1). En introduisant une densité de départ ρ^{in} , l'équation séculaire $(H - \varepsilon_i S) C_i = 0$ est diagonalisée en assurant que les orbitales sont orthonormées. Une nouvelle densité ρ^{out} est calculée en

utilisant l'équation (I-20), si l'on n'obtient pas la convergence des calculs cette densité est mélangée avec la densité d'entrée de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{I.34})$$

i représente l' $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. La procédure est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

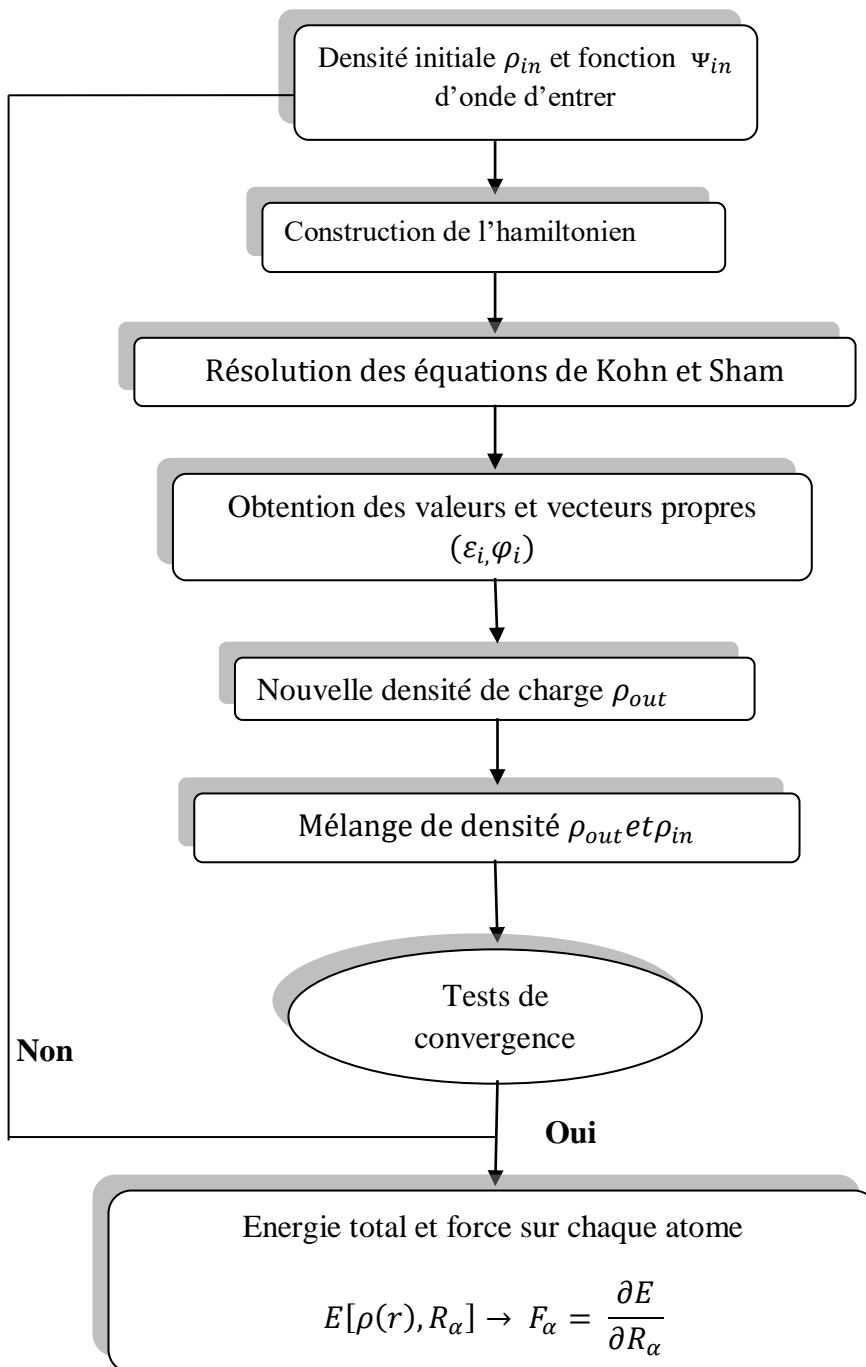


Figure I.1: Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Bibliographies

- [1] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 1964 (B136) 864.
- [2] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* 1965 (A140) 1133.
- [3] O.K. Andersen, *Phys. Rev.* 1975 (B42) 3063.
- [4] P. Blaha, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties (Vienna, Austria) 2008.
- [5] H. Preir, *Appl. Phys.* 1979 (20) 189.
- [6] J. Philipps, T. Töpfer, H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt, R. Sauerbrey, N. Borrelli, *Appl. Phys.* 2001 (B72) 175.
- [7] H. Zogg, A. Fach, J. John, J. Mosek, P. Muller, C. Paglino, W. Buttler, *Opt. Eng.* 1994 (33) 1440.
- [8] Z. Feit, M. Mc Donald, R.J. Woods, V. Archambault, P. Mak, *Appl. Phys. Lett.* 1996 (66) 738.
- [9] G.P. Agrawal, N.K. Dutta, *Semiconductors Lasers*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1993, 547.
- [10] P.K. Nair, M. Ocampo, A. Fernandez, M.T.S. Nair, *Sol. Energy Mater.* 1990 (20) 235.
- [11] J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka and G. J. Snyder, *Science*, 2008 (321) 554.
- [12] K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis and M. G. Kanatzidis, *Science*, 2004 (303) 818.
- [13] P. F. P. Poudeu, J. D'Angelo, A. D. Downey, J. L. Short, T. P. Hogan and M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2006 (45) 1.
- [14] D. L. Partin, C. M. Thrush, and B. M. Clemens, *J. Vac. Sci. Technol.* 1987 (B5) 686.
- [15] F. Felder, M. Fill, M. Rahim, and H. Zogg, N. Quack, S. Blunier and J. Dual, *Phys. Procedia*, 2010 (3) 1127.
- [16] J. E. Petersen, L. M. Scolfaro, T. H. Myers, *Mater. Chem. Phys.* 2014 (146) 472.
- [17] S. Chattopadhyaya, R. Bhattacharjee, *J. Alloys Compd.* 2017 (694) 1348.
- [18] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 2004 (158) 57.
- [19] T. Bredow and A. R. Gerson, *phys. Rev.* 2000 (B61) 5194.
- [20] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by step introduction* (Instituutvoor Kern-en Starlingsfysica, K. U. Leuven, Belgium), 2002, ISBN 90-807215-1-4
- [21] D. R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928).
- [22] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930), 62, 795 (1930).
- [23] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1951).
- [24] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, "Solid State physics", Saunders College (1976).

Chapitre II
***La méthode des ondes planes augmentées
linéarisées (FP-LAPW)***

II.1. introduction

Il existe plusieurs méthodes utilisant le formalisme de la DFT [1]. Ces méthodes diffèrent par les représentations utilisées pour le potentiel, la densité de charge et la base d'ondes sur laquelle sont développées les fonctions d'ondes.

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Elles se distinguent également par le traitement des électrons de cœur car elles utilisent le fait qu'on peut séparer les états électroniques en deux : quelque soit l'approche utilisée, ces états sont traités séparément. L'équation de Schrödinger [2] est appliquée aux seuls électrons de valence, les électrons de cœur sont traités soit par un calcul atomique séparé (méthodes tous électrons) soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur sont ainsi éliminés (méthode de pseudo potentiel), parmi ces méthodes on rencontre celle utilisées dans nos calculs : la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées « Full Potential Linearizes Augmented Plane Waves » [3] (FP LAPW).

II.2 Méthodes des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

L'utilisation d'une base d'ondes planes combinée à un pseudo-potentiel, développé auparavant, représente une méthode sans doute très utile, cependant elle peut se révéler insuffisante quant à la description des informations contenues dans la région proche des noyaux (ex. les excitations des états du cœur). Dans ces conditions, le recours à une autre base est inévitable. Or une telle base se veut d'être plus efficace et notamment doit être impérativement non biaisée. La première alternative est la base APW introduite par Salter [4-6], cette méthode en soi n'intervient dans aucune application de nos jours, cependant des améliorations apportées à cette dernière l'ont rendue plus intéressante. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) représente une amélioration de la méthode APW.

II.2.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW) Slater 1964

L'idée qui est à l'origine de la base des Ondes Planes Augmentées (Augmented Plane Wave, APW) [5-6] est que, loin des noyaux, les électrons sont plus en moins « libres », et peuvent être assez bien décrits par des ondes planes, inversement, à proximité d'un noyau, l'électron se comporte plus ou moins comme s'il était dans un atome isolé. La méthode APW consiste, comme il est montré dans la figure (2), à séparer l'espace en deux régions :

1. Une région interne des sphères atomiques S de rayon R_{MT} qui entourent les noyaux et ne se chevauchent pas. Une telle sphère appelée muffin tin sphère (nid d'abeille).
2. La région complémentaire hors des sphères, appelée région interstielle I.

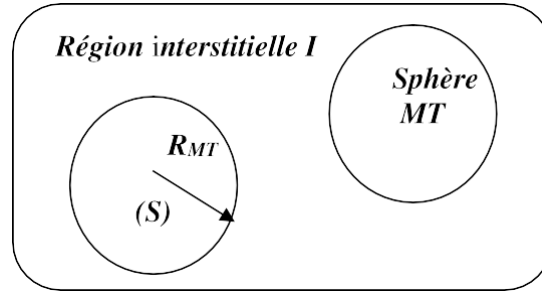


Figure 2 : Répartition des cellules atomiques unitaires en sphère muffin (S) de rayon R_{MT} et en une région interstielle I adoptée dans la méthode APW.

A l'intérieur de la sphère muffin tin (S), une combinaison linéaire des harmoniques sphériques $Y_{lm}(r)$ est utilisée pour définir la fonction d'onde $\varphi_s(r)$:

$$\varphi_s(r) = \int_{l=0}^{\infty} \int_{-m}^m A_{lm} u_l(r, E_l) Y_{lm}(r) \dots r < R_{ml} \quad (\text{II.1})$$

A_{lm} sont des coefficients de développement en harmonique sphériques et $u_l(r, E_l)$ est la solution radiale qui satisfait l'équation de Schrödinger pour l'énergie E_l , qui peut s'écrire sous la forme suivante [7] :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + U(r) - E_l \right\} r u_l(r, E_l) = 0 \quad (\text{II.2})$$

Et dans laquelle $U(r)$ représente le potentiel muffin tin.

Dans la région interstielle(I), une onde plane est utilisée comme suit :

$$\varphi_l(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+R)r} \dots r > R_{ml} \quad (\text{II.3})$$

Tel que Ω est le volume de la cellule unitaire (de la sphère muffin-tin), C_G est un coefficient du développement en ondes planes déterminé par le principe vibrationnel de Rayleigh-Ritz. La convergence de cet ensemble de base est construite par le paramètre de coupure cutoff paramètre $R_{MT} K_{max} = 6-9$, d'où R_{MT} est le plus petit rayon atomique sphérique dans la cellule unitaire et K_{max} est la magnitude du plus large d'onde K dans la première zone de Brillouin irréductible, G est le vecteur de réseau réciproque et r est la position à l'intérieur des sphères (S). On justifie l'utilisation de ces fonctions en notant que ces ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quand aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphériques, lorsqu' E_l est une valeur propre. On doit considérer que les ondes planes de la région interstitielle (équation II.2). Se raccordent avec les fonctions d'ondes à l'intérieur des sphères muffin tin (équations II.3), assurant ainsi la continuité de φ et ∇_φ sur la surface des sphères. Pour construire ceci, les coefficients A_{lm} données dans l'équation (II.1), définissant les ondes radiales, doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans la région interstitielle :

$$A_{tm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(R_{mt})} \sum_G C_G J_l(|K + G|R_{mt}) Y_{lm}(K + G) \quad (II.4)$$

L'origine est prise au centre de la sphère.

La méthode des ondes planes augmentées [4-6] ainsi construite, présente quelques difficultés de calcul, notamment, les coefficients A_{lm} données dans l'équation (II.4), contiennent le terme $u_l(R_{ml})$ au dénominateur. Or, il est possible de trouver valeurs de l'énergie E_l pour lesquels le terme $u_l(R_{ml})$ s'annule à la limite de la sphère muffin tin. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote. Afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications sont apportées, notamment celle proposée par Andersen [8] connue sous le nom des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW). Autrement dit, le problème avec la méthode APW est qu'elle utilise un $u_l(r, E_l)$ associé à l'énergie propre $E_l = \varepsilon_n^K$ que nous cherchons. Or, il serait intéressant de construire un $u_l = r, \varepsilon_n^K$ connue. C'est ce que fait la méthode LAPW.

paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autre.

La raison de cet échec est décrite dans la présence et l'étendue de l'état du cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments en particulier : métal alcalin, les terres rares, récemment les métaux de transition et les actinides. Comme mentionné, les fonctions augmentées $U_l(r), Y_{lm}(r)$ et $\dot{u}_l(r), Y_{lm}(r)$ orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même l . Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix d' E_l . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes. Ces dernières sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère de l'état de cœur. Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égal à l'énergie de l'état du cœur.

II.2.4 Méthode (APW+lo) (sjöstedt 2000)

Récemment, une approche alternative a été proposée par sjöstedt et al. (2000) [12] appelée méthode des Ondes Planes Augmentées + Orbitales Locales (Augmented Plane Wave+local Orbital, APW +lo). Elle est basée sur le concept des orbitales locales qui a été introduit pour la première fois dans la méthode LAPW par Singh en 1991 [13]. Le but était de spécifier quel état électronique serait calculé.

En effet, il faut séparer les états de cœur qui ne participent pas directement à la liaison atomique des états de valence qui s'y impliquent. Les états de cœur doivent rester à l'intérieur de la sphère muffin tin. En plus, certains états, à cause des hybridations électroniques, sont appelés « semi cœur » puisqu'ils participent faiblement à la liaison. La gestion de tous ces divers états se fait donc par les orbitales locales. Une orbitale locale est définie pour un l et un m l données et également pour un atome donné. Elle est appelée locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère muffin tin. Elle est définie comme suit :

$$\varphi_{lo}(r) = \begin{cases} [A_{lm}u_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{u}_l] Y_{lm}(r) & \dots < R_{ml} \\ 0 & \dots \dots r \geq R_{ml} \end{cases} \quad (\text{II.9})$$

La base APW+lo est définie par l'association de deux types de fonctions :

1. Des fonctions APW données par les équations (II.52) et (II.54) avec un ensemble d'énergies fixées E_l pour chaque atome et qui seront augmentées par :
2. Des orbitales locales (lo) données par l'équation II.9.

Dans cette méthode, l'augmentation est similaire à celle du schéma de l'APW, mais chaque fonction d'onde radiale $U_l(r, E_l)$ est calculée à une énergie de linéarisation donnée E . Ainsi, seulement la condition de continuité est requise : les fonctions APW et les orbitales locales sont évaluées à une énergie fixe comme ceux de l'APW. Les deux coefficients sont déterminés par normalisation et en utilisant la condition pour laquelle l'orbitale locale vaut zéro à la limite de la sphère S . il a été montré que ce nouveau schéma peut atteindre la même exactitude que LAPW mais converge plus rapidement en terme de nombre d'ondes planes [14].

II.2.5 Concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [9-10] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge, ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de fourrier dans la région interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full- potential ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm} & r < R_\alpha \\ \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.10})$$

A l'intérieure de la sphère.

Dans la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$f(x) = \begin{cases} \sum_{lm} -\rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.11})$$

II.2.6 Amélioration de la méthode FP-LAPW

La méthode FP-LAPW donne généralement des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation Cet dans la plupart des matériaux, il suffit de

choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes, cependant, ce n'est pas toujours possible et dans certains cas le choix d'une seule valeur E_1 ne suffit pas pour le calcul de toutes les bandes d'énergies. On rencontre ce genre de problème par exemples avec les matériaux à orbitales 4f [15,16], ainsi qu'avec les éléments des métaux de transition [17,18]. C'est le problème fondamental de l'état de semi cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage de fenêtre d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.2.6.1 Fenêtre d'énergie multiple

La technique la plus utilisée pour traiter le problème de semi cœur et celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E . dans ce traitement par le moyen de fenêtre, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi cœur où un ensemble de E_1 est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi cœur et celui de valence.

II.2.6.2 le développement en orbitales locales

Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin d'éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites par Takeda [19], Smrcka [20], Pertu [21] et Schanghnessy [22]. Récemment Singh [23] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et e la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonction.

$$\phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (\text{II.12})$$

Où les coefficients C_{lm} sont la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} précédemment définis. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

II.2.7 Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères MT.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle.

$$\phi(k_n) = \Omega^{-1/2} \exp i k_n r \quad (\text{II.13})$$

Et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solution sphérique dans les sphères MT.

$$\phi(k_n) = \sum [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (\text{II.14})$$

Dans cette équation, Ω est le volume de la cellule, k est le vecteur d'onde, et K_n un vecteur du réseau réciproque.

La condition aux limites à la surface de la sphère MT permet d'utiliser un développement en ondes planes de Ryleigh.

$$\phi(K_n, R_\alpha) = 4\pi \Omega^{-1/2} \sum_{lm} i^l Y_{lm}(K_n, R_\alpha) Y_{lm}(K_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (\text{III.15})$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$A_{lm}(K_n) = 4\pi R_\alpha^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(K_n) \alpha_i(K_n) \quad (\text{II.16})$$

Cette procédure dans la méthode FP-LAPW a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW.

II.3 Le code WIEN2K

II.3.1 Historique

Le code wien2k figure II.2 a été développé par Peter Blaha et Karlheinz schwartz [24] de l'institut de chimie des matériaux d'université technique de vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Une implémentation réussie de la méthode FP-LAPW a été faite dans le programme Wien2k, un code développé par Blaha, schwartz et luiz [25]. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électronique [2,26], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [27], les oxydes non ferromagnétiques [25] et même les molécules [29]. Wien2k [30] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIT.

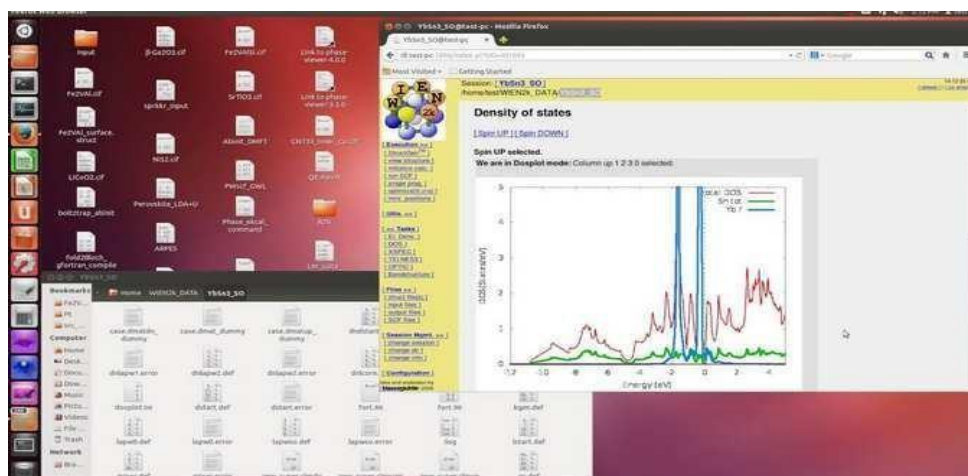


Figure II.2 : le code Wien2k

II.3.2 les principaux programmes dans lecode WIEN2K

Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent :

NN : est programme qui énumère les distances plus proches voisins, qui aident à déterminer la valeur du rayon atomique (figure II.3) de la sphère.

LSTART : un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales, il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

SYMMETRY : il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : il génère une maille k dans la zone de Brillouin selon le schéma de Monkhorhost.

DSTART : il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART

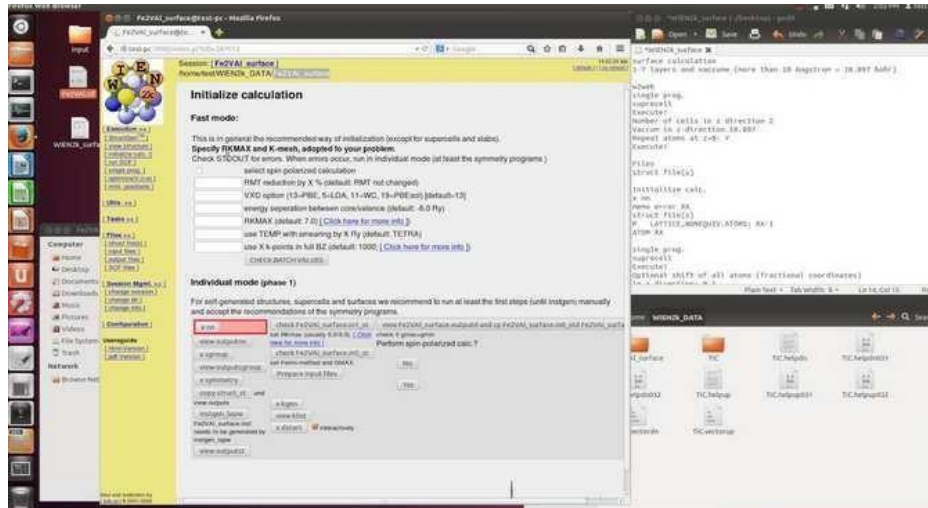


Figure II.3 : les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent.

Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes (figure II.4) :

LAPW0 : génère le potentiel à partir de la densité

LAPW1 : calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence

LCORE : calcul les états du cœur et les densités

MIXER : mélange la densité d'entrée et de sortie, et vérifier le critère de convergence.



Figure II.4 : le cycle auto-cohérent

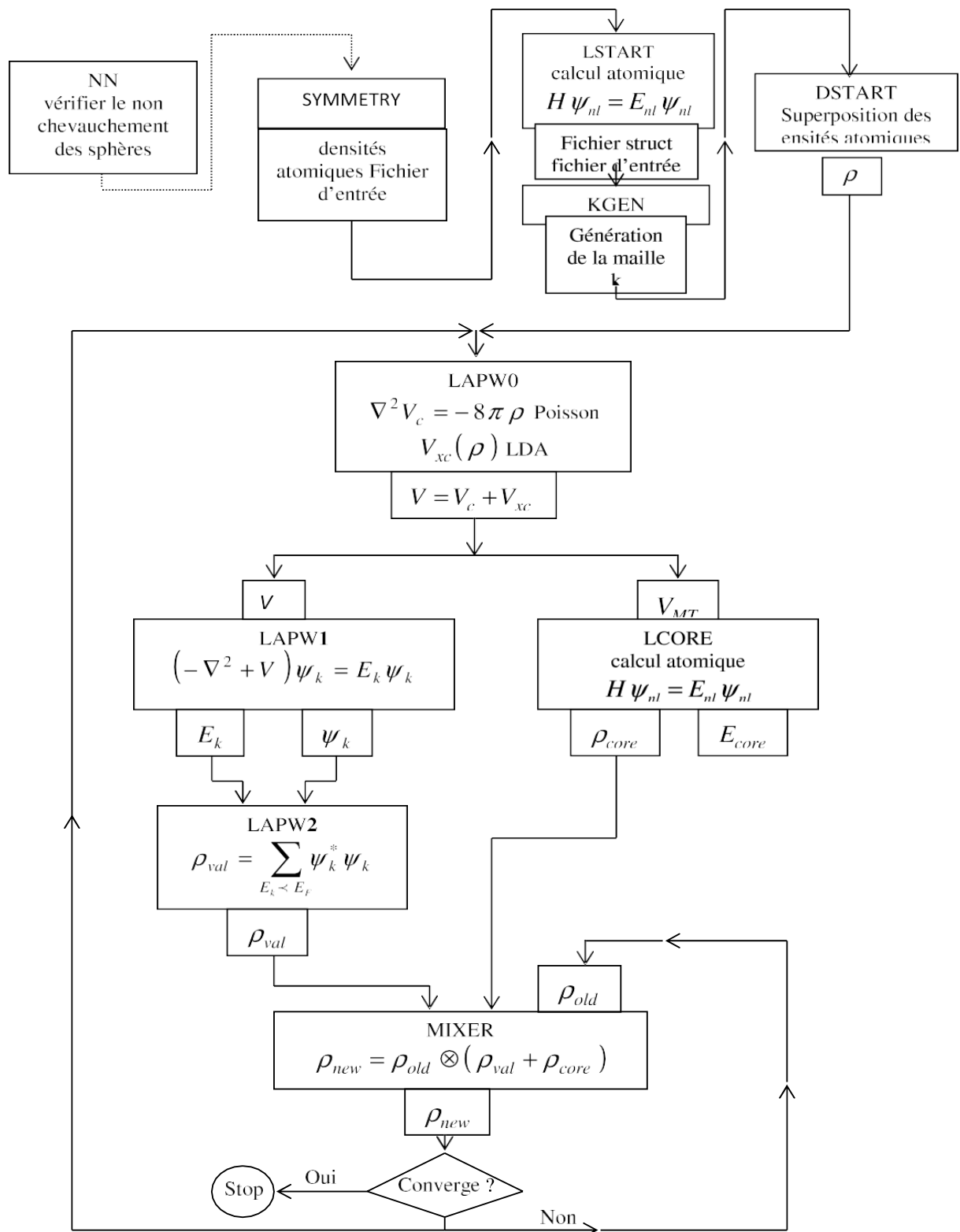


Figure II.5 : la structure de programme Wien2k

Le Wien2k est un code « Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave » qui permet d'étudier un cristal infini et périodique. La méthode FP-LAPW consiste à diviser l'espace en deux parties :

- Une région à l'intérieur de sphères atomiques S qui entourent les noyaux et ne se chevauchent pas.
- La région hors des sphères, appelée région interstitielle I .

Dans ce chapitre, nous avons décrit en détail cette méthode FP-LAPW. Le but de tout ceci étant de trouver le meilleur compromis entre une description fine des systèmes, en termes de modèle et de méthodologie, et de temps de calcul raisonnables, permettant ainsi une exploration plus vaste du problème étudié.

Bibliographies

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 1964 (136) 864.
- [2] P. Kireev, la physique des semi-conducteurs, 2^e édition, édition Mir, Moscou, (1975).
- [3] J. P. Perdew, Y. wang, Phys. Rev. B 1986 (33) 8800.
- [4] V.Fock, z. Phys. 1930 (61) 126 ; 1930 (62) 795.
- [5] J. C. Slier, advances in Quantum Chemistry 1964 (1) 35.
- [6] T. L. Loucks, “ The Augmented Plane Wave Method”, Benjamin , New York (1976).
- [7] f. D. Muranghan, Proc. Natl. Acad Sci. USA 1944 (30) 5390.
- [8] O.K. Anderson, Phys. Rev. B 1975 (12) 3660.
- [9] X. Liu and J.K. furdyna, J. Appl. Phys., 2004 (95) 7754.
- [10] J.S. Tell, Phys. Rev. 1956 (104) 1970.
- [11] Js. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (l) APW method: a step-by-step introduction (InstitutvoorKern- enStralingsfysica, K. U leuven, Belgium), ISBN 90-807215-1-4 (2002).
- [12] E. Sjöstrdt, L. Nordström, J. singhd, Solid State comm. 2000 (114) 15.
- [13] Singh D, Phys, Rev. B. 1991 (43) 6388.
- [14] G. K. H. Madsen, P. Blaha P, K. Schwartz, E. Sjöstrdt, L. Nordström, Phys. Rev. B 2004 (64) 195134.
- [15] W. Khon, Phys, Rev. B 1948 (74), 1763.
- [16] D. J. Singh, phys. Rev. B 1991 (44) 7451.
- [17] S . Goedecker, K. Maschke, phys Rev. B 1990 (42) 8858.
- [18] D. J. Singh, K. Schwarz, P. Blaha, Phys. Rev. B 1992 (46) 5849.
- [19] T. Takeda, J. Phys. F 1979 (9) 815.

- [20] L. Smrcka, Crech. J. Phys. B 1984 (34) 694.
- [21] J. Petru, L. Smrcka, Crech. J. Phys. B 1985 (35) 62.
- [22] d. J. Shaughnessy, G.r. Evans and M. I. Drby, J. Phys. F 1987 (14) 1671.
- [23] D. J. Singh, Phys. Rev. B 1991(43) 6388.
- [24] P. Blaha, K. Schawrz, and J. Luitz, WIEN9. Technical University. Vienna, (1997).
- [25] P. Blaha, K. Schawrz, Hyperf. Interact. 1989 (52) 153.
- [26] P. Dufek, P. Blaha, K. Schawrz, Phys. Rev. Lett. 1995 (75) 3545.
- [27] K. Schawrz, C. Ambrosh-Draxl, P. Blaha, Phys. Rev. B 1990 (42) 2051.
- [28]B. Winkle, P. Blahaand, K. Schwars, Am. Mineralogist, 1996 (81) 545.
- [29] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, phys. Rev. Lett. 1995 (74) 1387.
- [30] X.-G. Wang. W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter. M. Petersen, F. Wanger, R. Schlgl, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 1998 (81) 183.

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1 Détails de calculs

Afin de déterminer les propriétés physiques de SnTiO_3 , nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [1] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2] implantée dans le code Wien2K [3]. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité en utilisant l'approximation du gradient généralisé (WC-GGA) développée par Z. Wu et R.E.Cohen [4]. Dans la méthode FP-LAPW la maille est divisée en deux régions, les sphères atomiques (nommées Muffin-tin sphères) de rayon R_{MT} centrées sur les noyaux qui sont remplacés par une fonction radiale et la région interstitielle située entre les sphères, décrites par des ondes planes. A l'intérieur des sphères les harmoniques sphériques sont développées avec un moment angulaire de coupure $L_{\text{max}}=10$. L'énergie de coupure des ondes planes de la région interstitielle est choisie de sorte que $R_{\text{MT}}K_{\text{max}}=7$ (R_{MT} est le plus petit rayon de la sphère MT, K_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres). La valeur maximale du vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges a été limitée à $G_{\text{max}}=12 \text{ Ryd}^{1/2}$. La relaxation interne des structures a été calculée pendant l'optimisation du volume en minimisant les forces de Hellman-Feynman jusqu'à ce que leurs valeurs deviennent inférieures à $1 \text{ mRy} / \text{a.u.}$ et l'énergie séparant les états de valence et ceux du cœur à -6 Ry . Le processus des calculs itératifs se répète jusqu'à ce que la convergence de l'énergie totale soit stable à moins de $\Delta E=10^{-5} \text{ Ryd}$.

Afin de déterminer la structure de bandes électroniques de ce matériau, nous avons utilisé le potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (mBj) [5]. Cette méthode s'est avérée efficace pour améliorer la valeur du gap énergétique. Un calcul de l'énergie à un point (single-point energy calculation) est d'abord effectué pour déterminer la densité self-consistante de l'état fondamental. Le nombre de points « k » optés dans la première zone de Brillouin est égale à 1000, qui correspondent à 35 points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin. Ceci fixe la forme de l'Hamiltonien de Kohn-Sham, qui est résolu pour donner les valeurs propres de Kohn-Sham correspondantes. Les valeurs propres obtenues par la résolution des équations de Kohn-Sham permettent de générer des diagrammes de structure de bandes d'énergie et de la densité d'états électroniques.

III.2 Propriétés structurales

SnTiO_3 possède deux structures cristallines l'une à température ambiante et l'autre à haute température. F. T. Sahonta & al. ont synthétisé des couches minces de SnTiO_3 déposé sur SrTiO_3 et ils ont montré qu'à température ambiante, le SnTiO_3 a une structure trigonal de

type ilménite (FeTiO_3 , R-3) [6-7], tandis que, à haute température au-dessus de 760 K, il montre la phase perovskite cubique de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (N 221) avec un paramètre de réseau $a = 3.960 \text{ \AA}$ et les Positions atomiques des différents éléments dans la structure cubique sont: Sn (0,0,0) Ti (0.5,0.5,0.5) et O (0,0.5,0.5) [8].

La structure cristalline cubique du SnTiO_3 est représentée sur la figure (III.1)

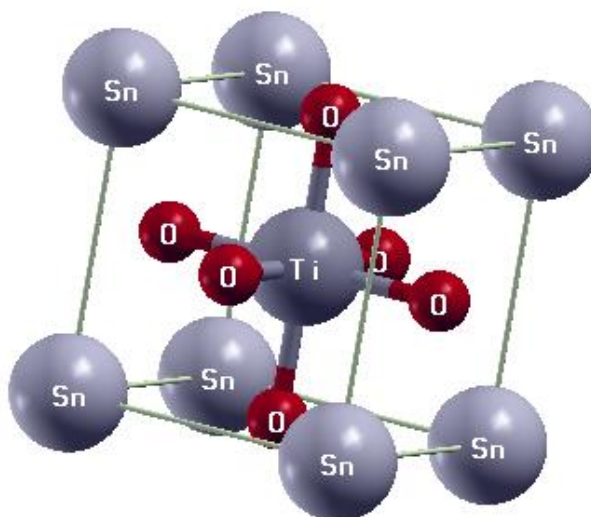


Figure (III.1): La structure cristalline de SnTiO_3 .

La première étape de nos calculs est d'optimiser les paramètres structuraux. Avant de faire l'initialisation pour commencer le calcul il faut assurer qu'il n'y a pas de chevauchement entre les zones de cœur et la région interstitielle, autrement dit il faut vérifier que cette condition est satisfaite:

$$R_{\text{MT}}(\text{X}) + R_{\text{MT}}(\text{Y}) < \text{N-N distance}$$

avec : R_{MT} Le rayon de la sphère Muffin-Tin.

N-N distance : la distance entre le plus proche voisin.

X, Y: Sn, Ti, O.

La procédure commune utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs du volume (V) de la maille primitive (compression et dilatation). C'est la raison pour laquelle nous avons effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du volume prises au voisinage du volume expérimental:

$$V_x = V_{exp} + X\%V_{exp} \Rightarrow a_x^3 = a_x^3 + \frac{X}{100} a_{exp}^3$$

$$\Rightarrow a_x = a_x \sqrt[3]{1 + \frac{x}{100}}$$

Les valeurs $E(V)$ sont ensuite ajustées à une équation d'état semi-empirique. Dans ce travail, l'ajustement a été réalisé en utilisant l'équation de Murnaghan [9] donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^B - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0)$$

E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume d'équilibre, B et B' sont le module de compressibilité (ou module de rigidité) et sa dérivée par rapport à la pression. B caractérise la résistance du système à une compression hydrostatique et est défini par l'équation :

$$B = -V \frac{dP}{dV} = V \frac{dE^2}{dV^2}$$

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$. La courbe de la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la structure Perovskite de SnTiO_3 est présentée dans la figure (III.1). Le tableau (III.1) regroupe les paramètres structuraux à l'équilibre comme le paramètre du réseau (a), le module de compressibilité (B) et sa dérivée B' . Le paramètre de réseau calculé $a = 3.9496 \text{ \AA}$ est légèrement inférieur à la valeur obtenue expérimentalement $a = 3.960 \text{ \AA}$. La comparaison entre nos résultats et l'expérimental révèle une erreur de 0.3%, mais il est bien connu que l'approximation GGA sous-estime les paramètres structuraux et nos résultats sont très encourageants pour continuer le travail. Nous remarquons aussi que nos paramètres structuraux sont en bon accord avec d'autres calculs théoriques. Les faibles différences sont dues aux approximations et aux codes de calculs.

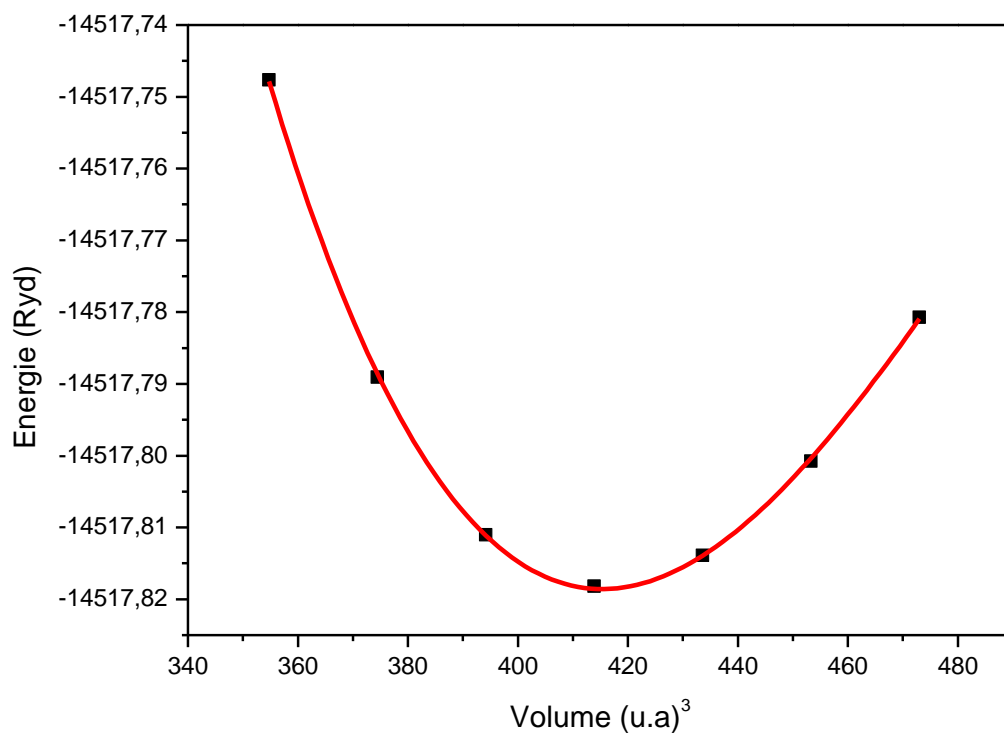


Figure (III.2): Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Le composé SnTiO₃.

Tableau III.1: Paramètres structuraux à l'équilibre : paramètre du réseau (a), module de compressibilité (B) comparés avec d'autres calculs théoriques et données expérimentales.

Composé	Paramètre	Ce travail	Résultat exp [8]	Autres cal[11]
SnTiO ₃	a(Å)	3.9496	3.960	3.8731 ^{LDA} , 3.9511 ^{PBE-GGA} , 3.9069 ^{WC-GGA} , 3.9078 ^{PBEsol-GGA}
	V(Bhor ³)	415.7794		
	B (GPa)	174.1040		209.2639, 175.1369, 194.3111, 191.0451
	B'	4.3211		

III.3 Propriétés électroniques

La compréhension de la structure électronique d'un matériau nécessite l'étude de la structure de bande électronique et la densité d'états partielle et totale (PDOS et TDOS). Elles permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau.

III.3.1- Structure de bandes

La cellule de Wigner-Seitz dans l'espace réciproque est appelée zone de Brillouin. La forme de cette zone est déterminée par la géométrie du réseau cristallin tandis que sa taille dépend de la constante du réseau. Il est aussi important de souligner le fait que l'essentiel des informations nécessaires sur la structure de bandes électronique des matériaux est contenu dans la zone de Brillouin. **La figure (III.3)** illustre la zone de Brillouin du réseau cubique simple.

Étant donné que l'approximation mBJ donne des gaps proches des valeurs expérimentales, dans la suite du travail nous présentons uniquement les résultats provenant de cette approximation. Dans notre étude, nous avons calculé les bandes d'énergies de composé SnTiO_3 le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, en utilisant l'approximation mBJ-GGA (mBJ:modified Becke-Johnson). Le paramètre du réseau utilisé dans ce calcul et le paramètre optimisé par le calcul auto-cohérent réalisé précédemment. La structure de bandes est calculée le long des directions de haute symétrie R, Γ , X, M, et Γ dans la zone de Brillouin. Elle est illustrée sur la **figure (III.4)**.

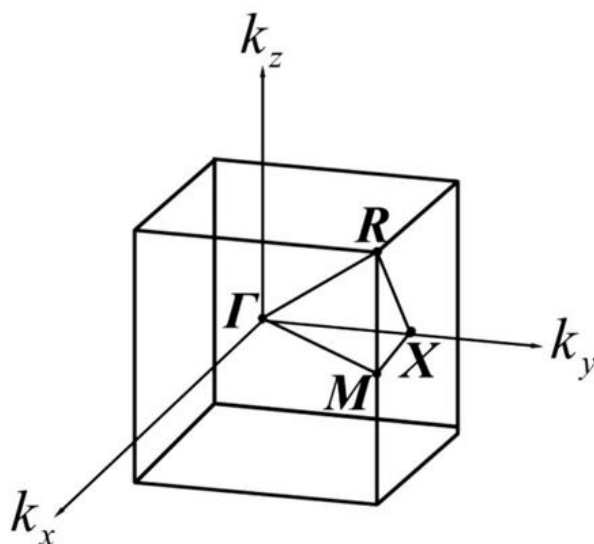


Figure III.3 : Zone de Brillouin avec les points de haute symétrie pour la structure cubique simple.

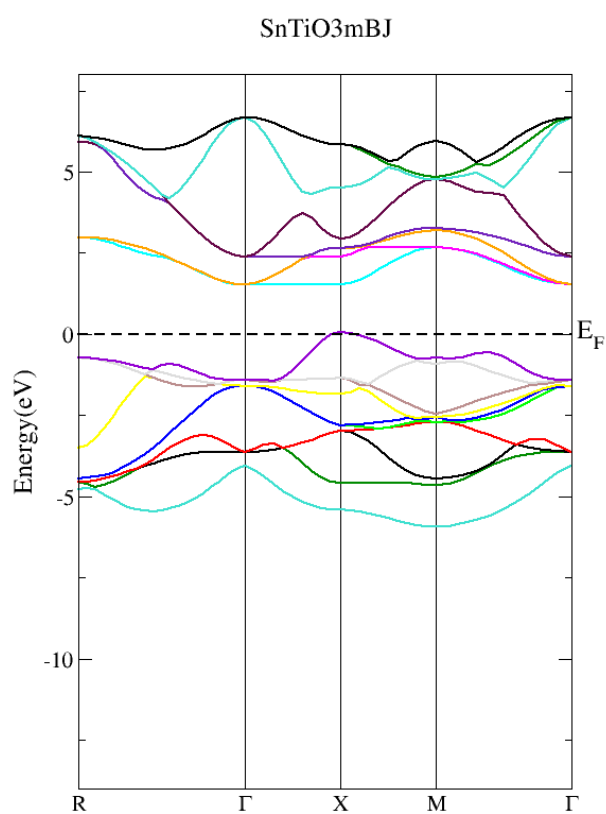


Figure (III.4): Structure de bandes de SnTiO₃ calculée par l'approximation mBJ-GGA.

Le gap direct $X \rightarrow X$ est de 1.569 eV alors que le gap indirect $X \rightarrow \Gamma$ est de 1.552 eV. Donc le composé SnTiO_3 est un semi-conducteur à gap indirect ($X \rightarrow \Gamma$), où le maximum de la bande de valence se situe au point X et le minimum de la bande de conduction se situent au point Γ . À partir du **tableau (III-2)**, La valeur du gap obtenue par notre travail est la plus proche de la valeur expérimentale. L'écart entre les deux valeurs est expliqué par le fait que la DFT donne les paramètres du matériau à l'état idéal c-t-d zéro de défauts et impuretés dans la structure cristalline.

Tableau III.2 : Le gap énergétique du composé SnTiO_3

Composé	E_g (eV) approximation mBJ-GGA	E_g exp.[8] (eV)	Autres cal.[10] (eV)
SnTiO_3	Gap indirect $X \rightarrow \Gamma$ 1.552	2.445	1.002 ^{LDA} 1.373 ^{PBE-GGA} 1.080 ^{WC-GGA} 1.415 ^{mBJ-GGA}

III.3.2- Densité d'états

La densité d'états (DOS) donne le nombre d'états pouvant être occupés à chaque niveau d'énergie d'un matériau. À partir de la densité d'états totale (TDOS) et partielles (PDOS) du composé SnTiO_3 représentées sur **la figure (III.5)**, La bande de valence, près du niveau de Fermi, est dominée par l'interaction électrostatique des électrons O-2p. Le niveau le plus élevé de la bande de valence, considéré comme zéro énergie, est le niveau de Fermi. La bande de valence et la bande de conduction sont affectées par les interactions entre les électrons des orbitales O-2p et Ti-3d.

La bande interdite obtenue à partir de la structure de bandes correspond exactement à la bande interdite obtenue à partir de la densité d'états.

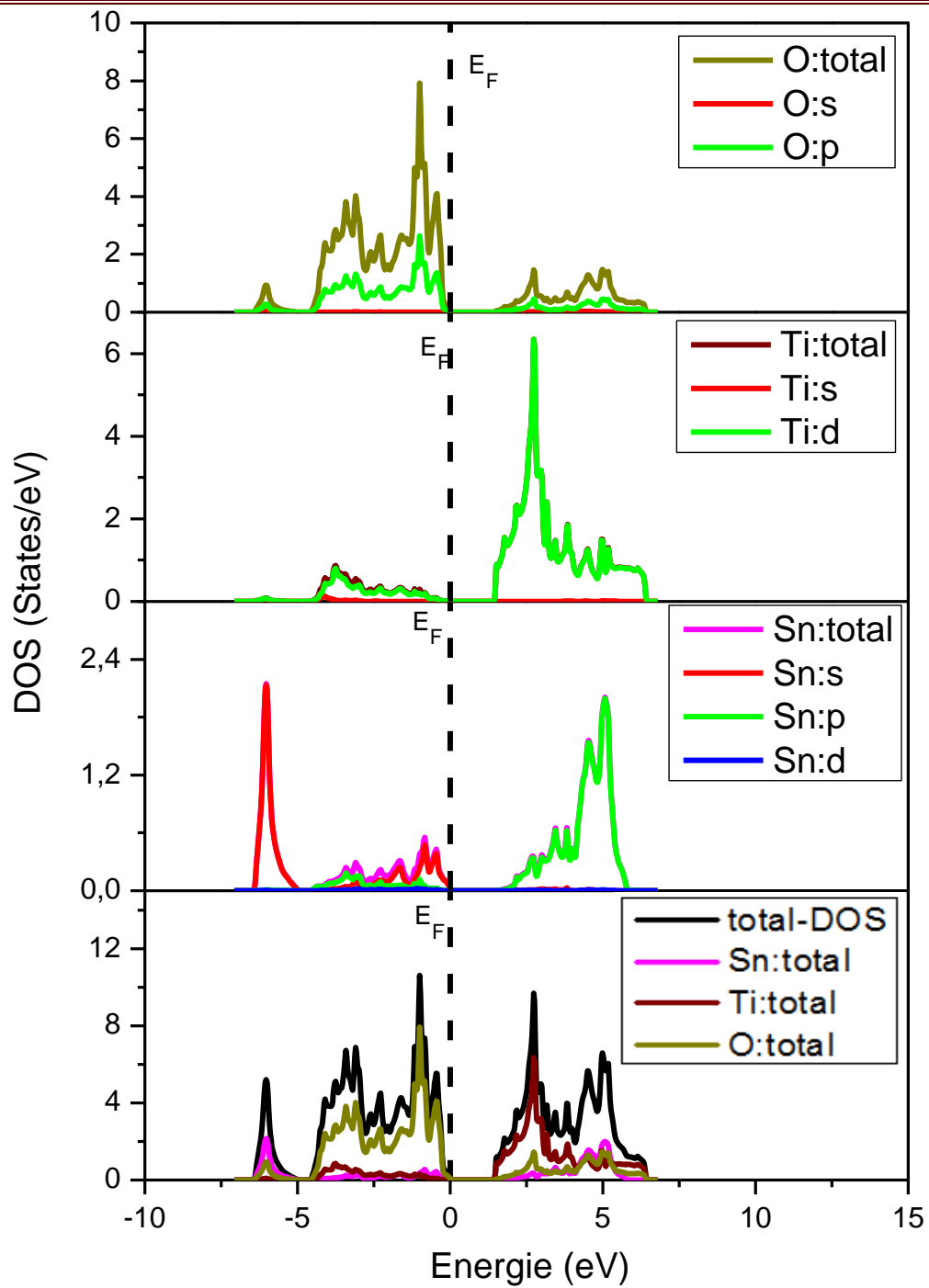


Figure (III.5) : Densités d'états totales et partielles calculées pour le SnTiO₃ en utilisant l'approximation mBJ-GGA.

III.4 Propriétés optiques

Le composé SnTiO_3 est l'un des matériaux d'avenir efficaces pour les cellules solaires en raison de sa bande interdite. Celui-ci a une réponse optique élevée au spectre électromagnétique. Il est intéressant de déterminer leurs propriétés optiques.

Lors de l'interaction d'une onde avec un matériau, la réponse du matériau est gouvernée par sa fonction diélectrique complexe (permittivité) ε . La connaissance de la constante diélectrique permet de calculer les différentes fonctions optiques telles que l'indice de réfraction, la réflectivité etc.... La connaissance de l'indice de réfraction et des paramètres diélectriques optiques est essentielle pour les dispositifs tels que les cristaux photoniques, les guides d'ondes, les cellules solaires et les détecteurs. Leurs valeurs sont souvent nécessaires pour interpréter divers types de données spectroscopiques liées aux interactions atomiques microscopiques.

Nous avons calculé la constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ et les autres grandeurs dérivant de $\varepsilon(\omega)$, telles que le l'indice de réfraction n , le coefficient d'extinction $k(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et le spectre de la fonction des pertes d'énergie d'électron $L(\omega)$ (Electron Energy Loss : ELLS).

III.4.1 La partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique:

La détermination du comportement d'un matériau soumis à une onde électromagnétique d'intensité suffisamment faible peut se résumer au calcul de perturbation de ce système par cette onde.

Pour les composés isotropes, c'est le cas du matériau étudié dans ce travail car il cristallise dans un système cubique, la constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ en fonction de la fréquence de l'onde ω , est une fonction complexe

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$$

La partie imaginaire ε_2 est proportionnelle à la somme de toutes les transitions permises entre états occupés et états vides séparés $\hbar\omega$

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int |\langle i|M|j \rangle|^2 f_i (1 - f_j) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3 k$$

où les $\langle i|M|j\rangle$ représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire, i et j sont les états, initial et final respectivement, f_i est la fonction de distribution de Fermi du $i^{\text{ème}}$ état et E_i est l'énergie de l'électron du $i^{\text{ème}}$ état.

Le produit $|\langle i|M|j\rangle|^2 f_i(1 - f_i) = p_{vc}$ est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états i de la bande de valence et les états j de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac: $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$.

La partie imaginaire ε_2 traduit l'absorption du matériau tandis que la partie réelle ε_1 est liée à la polarisation du milieu. D'une manière générale, les parties réelles et maginaire ε_1 et ε_2 d'une fonction réponse sont reliées par des relations dites de Kramers- Kronig[13]. La routine « **optic** » : pour chaque point k et pour chaque combinaison bande vide-bande occupée, cette routine calcul les composantes de la matrice du moment dipolaire.

Joint : calcule la partie imaginaire de la constante diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$.

Kram : calcule $\varepsilon_1(\omega)$ en utilisant la formule de Kramers-Kronig.

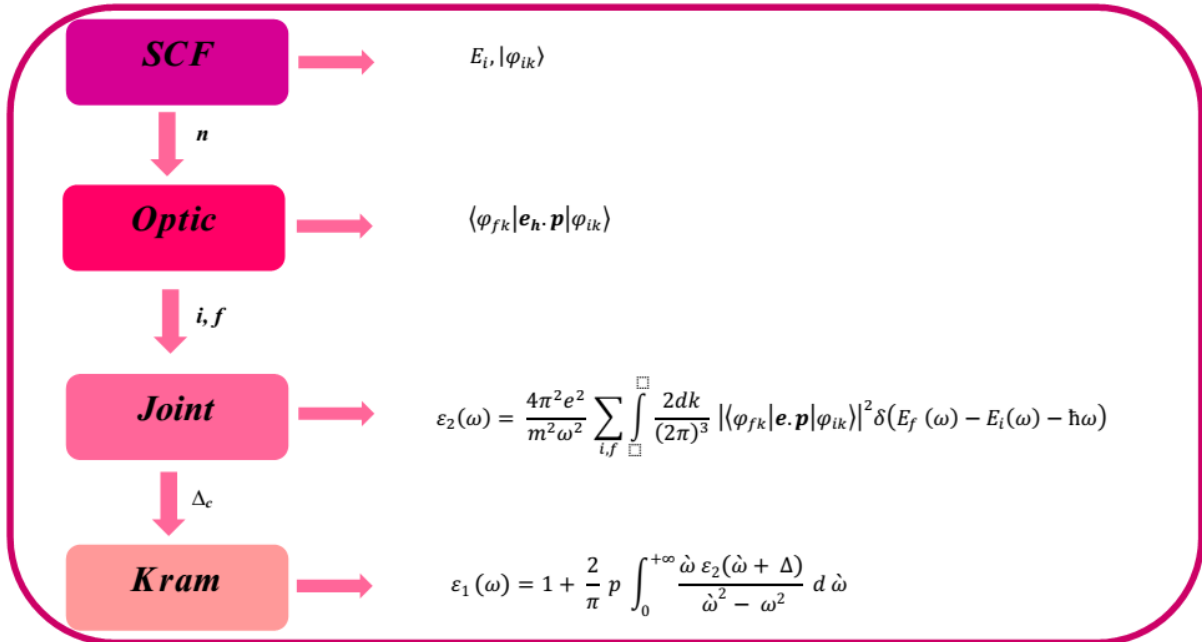


Figure III.6: Schéma des différentes étapes de calcul le constant diélectrique complexe avec le logiciel Wien2k. A gauche les différentes routines du programme et à droite la formule utilisée.

La figure (III.7) montre l'évolution de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon incident pour le composé SnTiO_3 .

Nous observons qu'à $\omega = 0$, la valeur de $\varepsilon_1(0) = 9.23$. Cette valeur est légèrement supérieure de 6.51 [11]. La variation de ε_1 atteint un pic aigu d'environ 16.54 à une valeur de 2.38eV puis avoir des valeurs négatives dans la région d'énergie [5.07 eV - 14 eV]. Le pic primaire dans la courbe ε_1 est dû à la transition inter-bande des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction.

La limite de fréquence zéro de la partie réelle des fonctions diélectriques $\varepsilon_1(0)$, connue sous le nom de **la constante diélectrique statique**, est le paramètre le plus attirant et dépend fortement de l'énergie de la bande interdite. Les valeurs de $\varepsilon_1(0) = 9.23$.

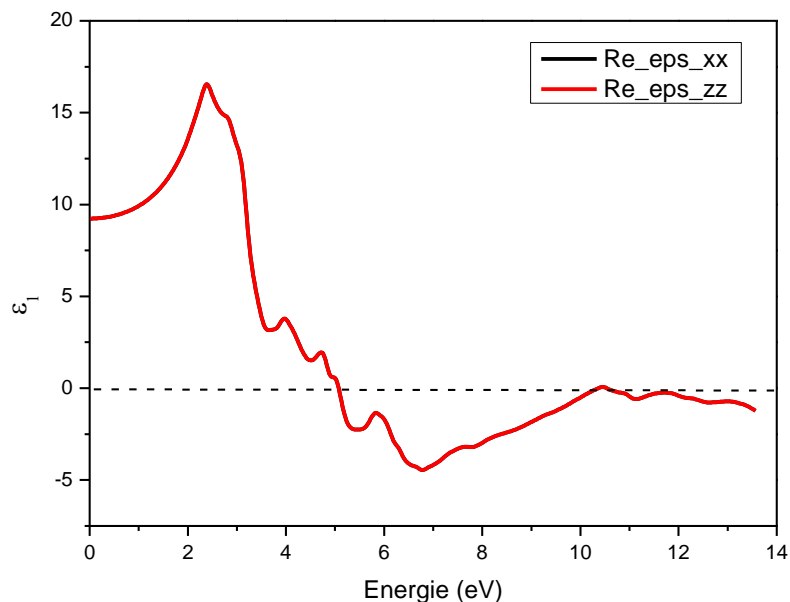


Fig. III.7: Variation de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon pour SnTiO_3 .

La partie imaginaire ε_2 de la fonction diélectrique représente l'absorption dans un matériau [10]. Quand un matériau est transparent, $\varepsilon_2(\omega)$ est nul, mais devient non nul lorsque l'absorption commence.

La figure III.8 présente la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon incident dans l'intervalle d'énergie de 0 à 14 eV. Sur cette figure, nous observons

l'existence d'un pic primaire maximum à 3.2 eV qui reflète l'absorption maximal de ce matériau et d'autres pics secondaires à 4.20, 4.8, 5.13 et 6.11 eV. Par conséquent, la forte absorption dans la partie visible et la limite inférieure de la région UV de ce matériau le rend un candidat prometteur pour des applications dans la fabrication de dispositifs optoélectroniques.

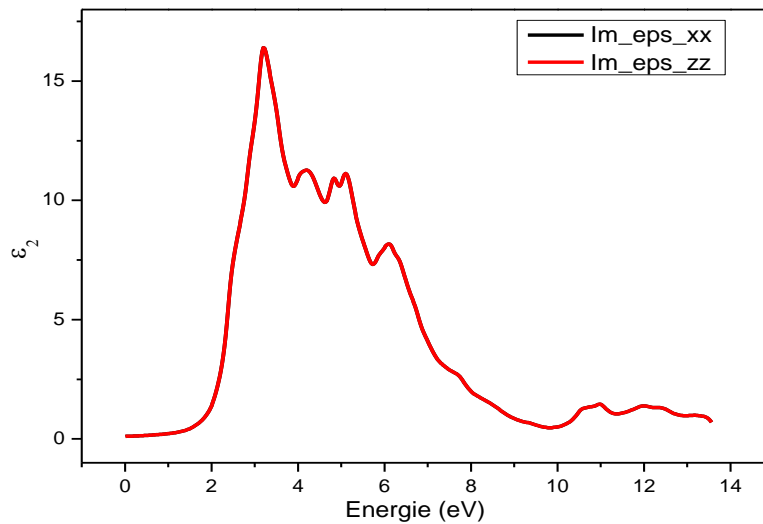


Fig. III.8: Variation de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie du photon pour SnTiO_3 .

III.4.2 L'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$

L'indice de réfraction $n(\omega)$ décrit le comportement de la lumière dans un milieu ; il dépend de la longueur d'onde du rayon lumineux incident. Il fournit des informations concernant la transparence du composé lorsque des photons de lumière le traverse. Le coefficient d'extinction $k(\omega)$ examine la résistance des électrons à sa surface. L'indice de réfraction n tend vers zéro lorsque le composé est complètement transparent. D'après la **Figure (III-9)**, le pic primaire de l'indice de réfraction, situé à 2.40 eV, est dû à la fréquence de la résonance et est lié à la transition des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Ce pic est déjà identifié dans la courbe $\varepsilon_1(\omega)$. Puis la courbe de $n(\omega)$ commence à diminuer.

La valeur de $n(\omega)$ à la limite de fréquence zéro du photon incident est appelée **indice de réfraction statique** $n(0)$. D'après la courbe $n(\omega)$, la valeur de l'indice de réfraction statique est égale à 3.04. Nous remarquons que l'indice de réfraction statique et la constante diélectrique statique satisfont la relation $n^2(0) = \varepsilon_1(0)$.

La courbe du coefficient d'extinction $k(\omega)$ (**figure III.10**), augmente en augmentant l'énergie du photon, il atteint son maximum sur un intervalle d'énergie [3.4 eV - 6.43eV] et après il diminue en augmentant l'énergie.

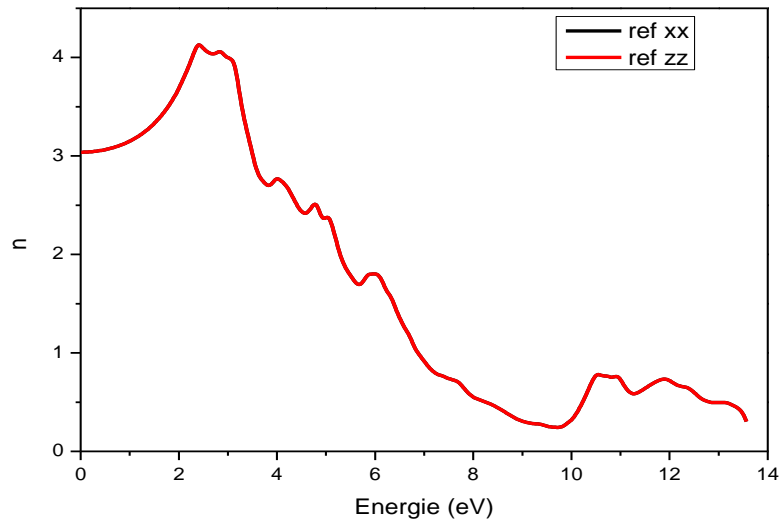


Fig. III.9: Variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie du photon pour SnTiO_3 .

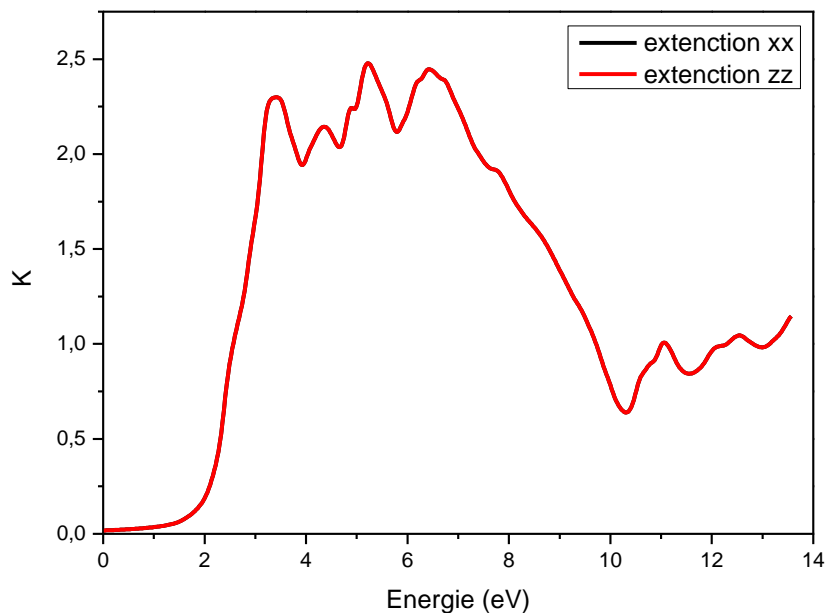


Fig. III.10: Variation du coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie de photon pour SnTiO_3 .

III.4.3 Coefficient d'absorption (α)

Comme la montre la **figure (III.11)**, Le composé SnTiO_3 commence à absorber la lumière lorsque l'énergie du photon incident atteint 1,5 eV. Cela est évident car l'énergie de la lumière incidente est cohérente avec la bande interdite du composé étudié. L'absorption maximale de la lumière est enregistrée dans la région ultraviolette, comme le montre le pic à 6.76eV. Dans cette région, l'absorption maximale est de $163 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, ce qui suggère que le matériau étudié est parfaitement adapté aux applications optoélectroniques. L'ensemble de l'étude montre que le matériau étudié SnTiO_3 est un candidat approprié pour les applications optoélectroniques.

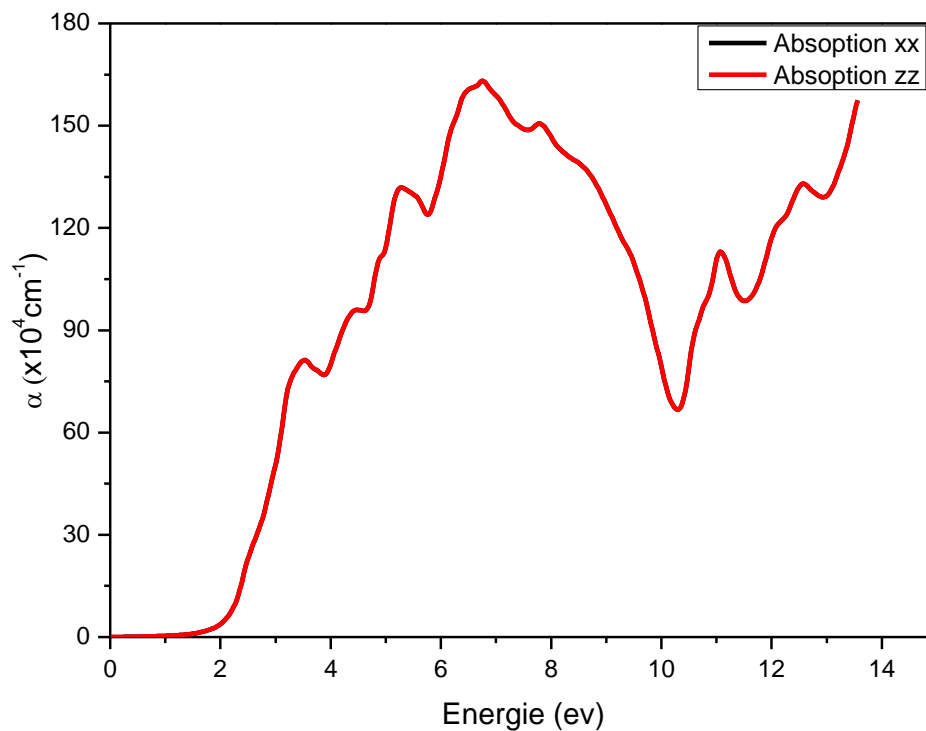


Fig. III.11: Variation du coefficient d'absorption (α) en fonction de l'énergie pour SnTiO_3 .

Bibliographies

- [1] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 1975 (42) 3063.
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 1964 (136) 864. W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 1965 (140) 1133.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria (2008).
- [4] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 2006 (73) 235116.
- [5] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett., 2009 (102) 226401.
- [6] T. Fix, S. L. Sahonta, V. Garcia, J.L. MacManus-Driscoll, M. G. Blamire, Crystal Growth & Design 2011, 11(5), 1422.
- [7] L. Diehl, S. Bette, F. Pielhofer, S. Betzler, I. Moudrakovski, G. A. Ozin, R. Dinnebier, B. V. Lotsch, Chemistry of Materials 2012 (102) 226401.
- [8] J. J. Wang, F.Y. Meng, X.Q. Ma, M. X. Xu, L. Q. Chen, J. Appl. Phys. 2010 (108) 34107.
- [9] S. Hule and D. A. Keen, Phys. Rev. B 1994 (50) 5868.
- [10] D. Behera, M. Manzoor, R. Sharma, M. M. Salah, I. Stich, S. K. Mukherjee, Crystals 2023 (13) 408. <https://doi.org/10.3390/cryst13030408>.
- [11] M.F.M. Taib, M. K. Yaakob, O.H. Hassan, M.Z.A. Yahya, Integr. Ferroelectr. 2013(142) 119.
- [12] C. A. Draxl, R. Abt, ICTP lecture notes, unpublished (1998). P. Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties. Berlin, Springer-Verlag (1999)]
- [13] M. d. Afjalur Rahman, M. d. Zahidur Rahaman, Md. Atikur Rahman. Int. J. Mod. Phys. B 2016 (30) 1650199.

Conclusion

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques, et optiques de la phase pérovskite de SnTiO_3 en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec l'utilisation du potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code Wien2k. L'approximation du gradient généralisé (WC-GGA) a été utilisée pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation. Le potentiel modifié de Becke-Johnson (mBj) a été utilisé pour déterminer les propriétés électroniques et optiques. La méthode mBj a prouvé son efficacité de déterminer des valeurs proches de l'expérimental.

Au cours de notre étude des propriétés structurales, nous avons calculé le paramètre du réseau $a = 3.9496 \text{ \AA}$, le module de compressibilité $B = 174.1040 \text{ GPa}$. Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.

Nous avons également effectué des calculs sur la structure électronique en déterminant la structure de bandes électroniques qui a montré que la phase pérovskite de SnTiO_3 est un semi-conducteur avec un gap de nature indirect $X \rightarrow \Gamma$, l'énergie de la bande interdite égale à 1.552 eV . Nous avons aussi tracé les courbes de la densité d'états électroniques totale (T-DOS) et partielles (P-DOS) et nous avons discuté les hybridations entre les orbitales des éléments chimiques constituant ce composé.

Afin d'étudier les propriétés optiques, nous avons déterminé les constantes diélectriques. La variation de la partie réelle ϵ_1 atteint un pic aigu d'environ 16.54 à une valeur de 2.38 eV , cette valeur est située dans le domaine visible [$1.6 - 3.2 \text{ eV}$]. Ce pic est dû à la transition inter-bande des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. La constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ a une valeur de 9.23 .

La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ a un pic primaire maximum à 3.2 eV qui reflète l'absorption maximale de ce matériau et d'autres pics secondaires à $4.20, 4.8, 5.13$ et 6.11 eV . Par conséquent, la forte absorption dans la partie visible et la limite inférieure de la région UV de ce matériau le rend un candidat prometteur pour des applications dans la fabrication de dispositifs optoélectroniques et cellules solaires.

Le pic primaire de l'indice de réfraction, situé à 2.40 eV , est dû à la fréquence de la résonance et est lié à la transition des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Ce pic est aussi identifié dans la courbe $\epsilon_1(\omega)$. L'indice de réfraction statique $n(0)$ est égal à 3.04 .

Le composé SnTiO₃ commence à absorber la lumière lorsque l'énergie du photon incident atteint 1,5 eV. Cela est évident car l'énergie de la lumière incidente est cohérente avec la bande interdite du composé étudié. L'absorption maximale de la lumière est enregistrée dans la région ultraviolette, comme le montre le pic à 6.76 eV. Dans cette région, l'absorption maximale est de $163 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, ce qui suggère que le matériau étudié est parfaitement adapté aux applications optoélectroniques.